

**UV-Absorptionsspektren von Chlor-Fluor-Derivaten
des Methans und Ethans sowie von Distickstoffmonoxid
im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 375 nm bei
den Temperaturen 298 K und 208 K und ihre
spektroskopische Interpretation**

DISSERTATION

**zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum**

**vorgelegt von
Christian Hubrich
aus Quakenbrück**

Bochum 1979



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**UV-Absorptionsspektren von Chlor-Fluor-Derivaten
des Methans und Ethans sowie von Distickstoffmonoxid
im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 375 nm bei
den Temperaturen 298 K und 208 K und ihre
spektroskopische Interpretation**

DISSERTATION

**zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum**

vorgelegt von

Christian Hubrich

aus Quakenbrück

Bochum 1979



Referent:	Prof. Dr. F. Stuhl
Korreferent:	Prof. Dr. G.M. Schneider
Vorsitzender der Prüfungskommission:	Prof. Dr. H. Richtering
Tag der mündlichen Prüfung:	11.12.1979

Meinen Eltern

1.	Einleitung	1
2.	Die Eltern	2
3.	Die Eltern	3
4.	Die Eltern	4
5.	Die Eltern	5
6.	Die Eltern	6
7.	Die Eltern	7
8.	Die Eltern	8
9.	Die Eltern	9
10.	Die Eltern	10
11.	Die Eltern	11
12.	Die Eltern	12
13.	Die Eltern	13
14.	Die Eltern	14
15.	Die Eltern	15
16.	Die Eltern	16
17.	Die Eltern	17
18.	Die Eltern	18
19.	Die Eltern	19
20.	Die Eltern	20
21.	Die Eltern	21
22.	Die Eltern	22
23.	Die Eltern	23
24.	Die Eltern	24
25.	Die Eltern	25
26.	Die Eltern	26
27.	Die Eltern	27
28.	Die Eltern	28
29.	Die Eltern	29
30.	Die Eltern	30
31.	Die Eltern	31
32.	Die Eltern	32
33.	Die Eltern	33
34.	Die Eltern	34
35.	Die Eltern	35
36.	Die Eltern	36
37.	Die Eltern	37
38.	Die Eltern	38
39.	Die Eltern	39
40.	Die Eltern	40
41.	Die Eltern	41
42.	Die Eltern	42
43.	Die Eltern	43
44.	Die Eltern	44
45.	Die Eltern	45
46.	Die Eltern	46
47.	Die Eltern	47
48.	Die Eltern	48
49.	Die Eltern	49
50.	Die Eltern	50
51.	Die Eltern	51
52.	Die Eltern	52
53.	Die Eltern	53
54.	Die Eltern	54
55.	Die Eltern	55
56.	Die Eltern	56
57.	Die Eltern	57
58.	Die Eltern	58
59.	Die Eltern	59
60.	Die Eltern	60
61.	Die Eltern	61
62.	Die Eltern	62
63.	Die Eltern	63
64.	Die Eltern	64
65.	Die Eltern	65
66.	Die Eltern	66
67.	Die Eltern	67
68.	Die Eltern	68
69.	Die Eltern	69
70.	Die Eltern	70
71.	Die Eltern	71
72.	Die Eltern	72
73.	Die Eltern	73
74.	Die Eltern	74
75.	Die Eltern	75
76.	Die Eltern	76
77.	Die Eltern	77
78.	Die Eltern	78
79.	Die Eltern	79
80.	Die Eltern	80
81.	Die Eltern	81
82.	Die Eltern	82
83.	Die Eltern	83
84.	Die Eltern	84
85.	Die Eltern	85
86.	Die Eltern	86
87.	Die Eltern	87
88.	Die Eltern	88
89.	Die Eltern	89
90.	Die Eltern	90
91.	Die Eltern	91
92.	Die Eltern	92
93.	Die Eltern	93
94.	Die Eltern	94
95.	Die Eltern	95
96.	Die Eltern	96
97.	Die Eltern	97
98.	Die Eltern	98
99.	Die Eltern	99
100.	Die Eltern	100

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	
1. Einleitung	1
2. Auswahl der Substanzen und des Meßbereichs	5
3. Versuchsanordnung für die Absorptionsmessungen in der Gasphase	11
3.1 Lichtquelle	11
3.2 Monochromator	13
3.3 Absorptionszellen	18
3.4 Druckmessung	22
3.5 Gasdosierung	22
3.6 Lichtmessung und -registrierung	23
3.7 Spektrale Empfindlichkeit der Versuchsanordnung	23
3.8 Kalibrierung der Deuteriumlampe	27
4. Reinheitsangaben zu den untersuchten Substanzen	29
5. Auswertung der Absorptionsmessungen	34
5.1 Bestimmung des Absorptionsquerschnittes in Abhängigkeit von der Temperatur	34
5.2 Vergleich der Absorptionsspektren mit Angaben aus der Literatur	49
5.2.1 Tetrachlormethan (CCl_4)	49
5.2.2 Trichlorfluormethan (CCl_3F)	53
5.2.3 Dichlordifluormethan (CCl_2F_2)	58
5.2.4 Chlortrifluormethan (CClF_3)	63
5.2.5 Trichlormethan (CHCl_3)	64
5.2.6 Dichlorfluormethan (CHCl_2F)	68
5.2.7 Chlordinfluormethan (CHClF_2)	71
5.2.8 Dichlormethan (CH_2Cl_2)	71
5.2.9 Chlorfluormethan (CH_2ClF)	76

5.2.10	Chlormethan (CH_3Cl)	78
5.2.11	1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan ($\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$)	82
5.2.12	1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrafluorethan ($\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$)	85
5.2.13	Chlorpentafluorethan ($\text{CF}_3-\text{CClF}_2$)	87
5.2.14	2-Chlor-1,1,1-trifluorethan ($\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$)	88
5.2.15	1,1,1-Trichlorethan (CH_3-CCl_3)	92
5.2.16	1-Chlor-1, 1-difluorethan ($\text{CH}_3-\text{CClF}_2$)	96
5.2.17	Chlorethan ($\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$)	98
5.2.18	Distickstoffmonoxid (N_2O)	100
6.	Berechnung der Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich um 200 nm für Zimmertemperatur	103
7.	Diskussion der Temperaturabhängig- keit	108
8.	Diskussion der Absorptionsspektren	122
8.1	Qualitativer Vergleich der Absorp- tionskanten	122
8.2	Bestimmung des Übergangsmomentes aus den Absorptionsspektren	125
8.3	Spektroskopische Erklärung der be- obachteten Spektren	133
8.4	Berechnung von Energieniveaus in halogenierten Methanen	134
8.5	Experimentelle Befunde zur Photolyse	138
8.6	Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kap. 8	139
9.	Quasizweiatomiger Ansatz zur Deutung der Absorptionsspektren	141
9.1	Anwendung auf die Spektren der chlo- rierten Methan-Derivate und Distick- stoffmonoxid bei Zimmertemperatur	141
9.2	Konstruktion von Potentialkurven	150
9.3	Interpretation der Temperaturabhän- gigkeit	153

10.	Begrenzung des Meßverfahrens durch Lichtstreuung	176
10.1	Messung der Rayleigh-Streuung	176
10.2	Auswertung der Streulichtmessung	177
11.	Photolyseexperimente zur Bestimmung von Absorptionsquerschnitten	185
11.1	Versuchsanordnung für Photolyse- experimente	185
11.2	Diskussion der ablaufenden Reak- tionen	190
11.3	Photolyse bei $\lambda = 253,7 \text{ nm}$	192
11.4	Photolyse bei $\lambda > 280 \text{ nm}$	195
11.5	Diskussion des Ergebnisses der Photolyseexperimente	198
	Literaturverzeichnis	200

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wird der Aufbau einer einfachen Apparatur beschrieben, mit der UV-Absorptionsspektren für Wellenlängen > 160 nm in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden können.

Diese Apparatur wurde dazu eingesetzt, für die folgenden Verbindungen vergleichbare Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 375 nm bei 298 K und 208 K zusammenzustellen: CCl_4 , CHCl_3 , CCl_3F , CH_2Cl_2 , CHCl_2F , CCl_2F_2 , CH_3Cl , CH_2ClF , CHClF_2 und CCl_3F , sowie $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$, $\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$, $\text{CF}_3-\text{CClF}_2$, $\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$, CH_3-CCl_3 , $\text{CH}_3-\text{CClF}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ und N_2O . Der Einfluß der Temperatur bei 200 nm und $\Delta T = 90$ K bewirkt eine Verkleinerung des Absorptionsquerschnittes gegenüber dem Zimmertemperaturwert von 62 % (CHCl_2F) bis 12 % ($\text{CH}_3-\text{CClF}_2$). Die Absorptionsspektren werden mit den Ergebnissen aktueller Arbeiten verglichen.

Die Übergangsmomente der Methan-Derivate liegen im Bereich zwischen $4,870 \times 10^{-30}$ Cm (CCl_4) und $1,101 \times 10^{-30}$ Cm (CClF_3), wobei der mittlere Beitrag je Chloratom $1,218 \times 10^{-30}$ Cm beträgt. Umfangreiche ab initio-Rechnungen ergeben als maximale Anregungsenergie ≈ 7 eV für die Methan-Derivate in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aus den Absorptionsspektren. Bei konstanter Temperatur wird der Absorptionsquerschnitt an der langwelligen Flanke der Absorptionskurve durch die empirische Gleichung $\sigma(\lambda) = \sigma(\lambda_0) \exp[-\chi(\lambda - \lambda_0)]$ ausgedrückt. Es wird gezeigt, daß mit Hilfe eines quasizweiatomigen Ansatzes die Berechnung $\sigma = f(\lambda, T)$

möglich ist.

Im untersuchten Wellenlängenbereich begrenzt Rayleigh-Streuung das Absorptionsmeßverfahren bei $\sigma \approx 10^{-24} \text{ cm}^2$. Aus Rayleigh-Streuquerschnitten bei 308 nm wird ein mittlerer Beitrag von $2,48 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ je Chloratom zur Polarisierbarkeit der halogenierten Alkan-Derivate erhalten.

In Photolyseexperimenten werden bei 253,7 nm die Absorptionsquerschnitte von CHCl_3 ($3,5 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$) und CCl_3F ($2,8 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$) mit Hilfe von Stickstoffmonoxid als Radikalfänger bestimmt. Für den Wellenlängenbereich von 280 nm bis 375 nm ergibt dieselbe Methode für CCl_3F einen Gesamtabsorptionsquerschnitt von $\sigma_{280-375 \text{ nm}} < 10^{-26} \text{ cm}^2$. Aus diesem Ergebnis wird auf eine Photodissoziationsrate $r < 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ für homogene Gasphasenprozesse in der Troposphäre geschlossen.

1. Einleitung

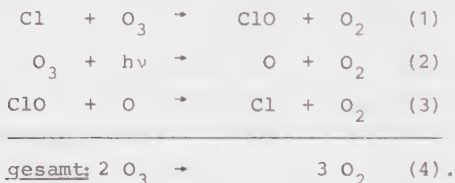
Durch die Arbeiten von Rowland und Molina¹⁾⁻⁴⁾ wurde besonders darauf hingewiesen, daß Verbindungen aus der Gruppe der halogenierten Alkane, vor allem die fluorierten Chlor-Derivate des Methans und des Ethans, eine bedeutsame Rolle bei chemischen Vorgängen in der Stratosphäre spielen können. Diese Substanzen, teils natürlichen Quellen entstammend, überwiegend aber anthropogener Herkunft, gelangen aufgrund ihrer langen troposphärischen Lebensdauer durch Diffusion und atmosphärische Austauschvorgänge in die Stratosphäre und damit auch in den Höhenbereich, in dem die Ozonkonzentration ihr Maximum hat. Das dort besonders intensive ultraviolette Sonnenlicht im Wellenlängenbereich um 200 nm (etwa 600 kJ mol^{-1}) ist energiereich genug, um diese Moleküle zu dissoziieren und dabei Chlorradikale freizusetzen (Energie der C-Cl Bindung etwa 330 kJ mol^{-1} ⁵⁾⁻⁹⁾). Diese wiederum können wegen ihrer hohen Reaktivität in die Reaktionsmechanismen eingreifen, die das chemische Geschehen in der Stratosphäre bestimmen. Zusammen mit den damals vorliegenden Meßergebnissen¹⁰⁾ haben Rowland und Molina^{1), 2)} aus diesen Überlegungen im Jahre 1974 die Hypothese abgeleitet, daß der zunehmende Gebrauch von Chlorfluorkohlenwasserstoffen in den letzten Jahrzehnten langfristig zu einer signifikanten Verminderung der lebenserhaltenden Ozonschicht führt und damit eine erhebliche Störung ökologischer Gleichgewichte darstellt.

Zahlreiche Arbeiten sind seither erschienen, die sich um eine detaillierte Erklärung dieser Zusammenhänge bemühen¹¹⁾⁻¹⁶⁾.

Von besonderer Bedeutung ist die Frage nach bisher

unbekannten troposphärischen Senken^{3) 4) 16) 17)} sowie der globalen Verteilung dieser Substanzen ^{2) - 4)}.

Für eine Beschreibung der chemischen Vorgänge in der Stratosphäre müssen darüber hinaus sehr viele Reaktionen berücksichtigt werden, um die Wechselwirkung der beteiligten Stoffe wirklichkeitsgetreu darstellen zu können. Einige der Reaktionen, die z.B. in Gegenwart von Chlorradikalen ablaufen können, sind in Abb. 1 zusammengefaßt (nach^{4, 10-17)}). Für den Einfluß, den Spurenstoffe oder freie Radikale, wie hier die Chlorradikale, auf die Verminderung der Konzentration des Ozons ausüben, ist es dabei von Bedeutung, daß Reaktionszyklen durchlaufen werden, die Ozon abbauen und den Spurenstoff erneut freisetzen, z.B. nach dem vereinfachten Schema:



Da durch diese katalytische Reaktion Chlorradikale für viele solcher Abbauzyklen zur Verfügung stehen, liegt die Folgerung nahe, daß bereits sehr geringe Konzentrationen chlorhaltiger Substanzen, die zusätzlich in die Stratosphäre gelangen, genügen, um erhebliche Mengen des Ozons in Sauerstoff umzuwandeln.

Das Vorhandensein von Senken für Chlorradikale in der Stratosphäre wird diskutiert^{4) 16) 17)}, ein möglicher Weg ist die Bildung von Chlorwasserstoff (HCl), der über Aerosole in die Troposphäre zurücktransportiert werden kann.

Abb. 1 zeigt auch die enge Verknüpfung der Reaktionen von Chlorradikalen mit denen anderer Radikale und Moleküle, wie z.B. H, O, HO, HO₂, H₂O₂, NO, NO₂ und CH₄, die ebenfalls an weiteren Reaktionszyklen beteiligt sein können. Auch das Stickstoffmonoxid (NO), das in der Stratosphäre aus natürlichem Distickstoffmonoxid (N₂O) entsteht oder aus Flugzeugabgasen stammt, kann in ähnlicher Weise wie Chlorradikale katalytisch wirken und nach dem Reaktionsschema (1) - (4) Ozon in Sauerstoff umwandeln. Es ist jedoch bemerkenswert, daß nicht nur Reaktionswege denkbar sind, durch die Ozon abgebaut wird. Es können auch solche formuliert werden, durch die Ozon gebildet wird¹⁸⁾. Da nun die stationäre Konzentration des stratosphärischen Ozons durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Sauerstoff und Ozon in Gegenwart von Licht und Spurenstoffen bestimmt wird, wie es das Schema (1) - (4) vereinfachend darstellt, gewann besonders in jüngster Zeit die Frage an Bedeutung, ob das Ausmaß der Verschiebung dieses Gleichgewichts in Richtung auf Sauerstoff in bisherigen Modellrechnungen zutreffend erhalten wird¹⁹⁾. Von der Antwort hierauf kann weitere Klärung über die tatsächliche Beeinflussung der Ozonschicht durch menschliche Aktivität erwartet werden.

2. Auswahl der Substanzen und des Meßbereichs

Die Absorption von ultravioletem Sonnenlicht durch atmosphärische Spurengase bildet, wie in Abb. 1 gezeigt, den Anfangsschritt, bei dem reaktive Teilchen entstehen, die dann Ozon katalytisch abbauen können. Exakte Daten über das Absorptionsverhalten solcher Spurengase und über die Produkte, die bei der Photolyse gebildet werden, sind deshalb notwendig, um das Ausmaß des Anfangsschrittes in Modellrechnungen wirklichkeitsgetreu darstellen zu können. Daher wurden in dieser Arbeit Absorptionsspektren ausgewählter Verbindungen aus der Gruppe der Chlor-Fluormethane gemessen ^{19) 20)}. Diese Untersuchung wurde später auf weitere gleichartig substituierte Methan-Derivate ausgedehnt, um die Größe der Absorption durch diese Substanzen zu zeigen und um aus dem Vergleich aller Spektren weitere spektroskopische Informationen zu erhalten. Zusätzlich wurden einige bedeutende halogenierte Ethane und Distickstoffmonoxid einbezogen ^{21) 22)}. Alle in dieser Arbeit untersuchten Substanzen sind in den Tab. 1 und 2 zusammengefaßt.

Die Absorptionsmessungen wurden nicht nur bei Zimmertemperatur sondern auch bei -65°C ($\sim 208\text{ K}$) durchgeführt, um den Temperatureinfluß auf die Spektren festzustellen. Die tiefe Temperatur entspricht dabei etwa der Temperatur, die in der Stratosphäre in einer Höhe zwischen 15 km und 20 km im Bereich der maximalen Ozonkonzentration vorliegt.

In diesen Höhen ist der Wellenlängenbereich um 200 nm besonders interessant, der zu kürzeren Wellenlängen durch die zunehmende Absorption des Sauerstoffs und zu längeren Wellenlängen durch die

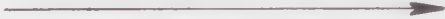
Absorption des Ozons begrenzt wird. Energiereiches ultraviolettes Sonnenlicht dieser Wellenlängen dringt durch das so gebildete "atmosphärische Fenster" deshalb tief in die Stratosphäre der Erde ein und steht als Energielieferant für chemische Reaktionen zur Verfügung. Die Ozonschicht schirmt diese Strahlung soweit ab, daß in der unteren Atmosphäre, der Troposphäre, nur Licht längerer Wellenlängen als von etwa 290 nm an vorhanden ist. Homogene Photolyse in der Gasphase kann deshalb in der Troposphäre nur stattfinden, wenn die betreffenden Substanzen im nahen Ultraviolett-Bereich oder im sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums nennenswert absorbieren. Lichtabsorption in diesem Bereich kann dann zum Abbau solcher Substanzen in der Troposphäre beitragen. Diese Frage wird im Zusammenhang mit dem Absorptionsspektrum von Trichlorfluormethan (CCl_3F) später noch diskutiert.

Der Wellenlängenbereich um 200 nm konnte mit Hilfe der in Kap. 3 beschriebenen Apparatur von etwa 160 nm beginnend bis etwa 270 nm ausgedehnt werden. Damit wurde es möglich, die Spektren nicht nur bezüglich ihrer Bedeutung für die Chemie der Stratosphäre zu untersuchen sondern darüberhinaus auch theoretische Überlegungen im Hinblick auf mögliche elektronische Übergänge im jeweiligen Molekül durchzuführen. Absorptionsquerschnitte von Bestandteilen der Stratosphäre werden zusammen mit Daten über das von der Sonne eingestrahlte Licht und über die Quantenausbeuten der Primärschritte bei der Photolyse benötigt, um atmosphärische Photodissoziationskoeffizienten berechnen zu können. Diese sind von großer Bedeutung für die Darstellung des chemischen Geschehens in Modellrechnungen. Deshalb wurde im Rahmen der Voruntersuchungen zu der vorliegenden Ar-

beit eine Meßmethode zur Bestimmung der spektralen Bestrahlungsstärke der Sonne im Wellenlängenbereich um 200 nm in Abhängigkeit von der Höhe, der geographischen Breite und der Jahreszeit vorgeschlagen ²³⁾. Absolute Daten über die Quantenausbeute eines Primärschrittes bei der Photolyse schließlich können erhalten werden, wenn es gelingt die Konzentrationen der entstehenden Produkte absolut zu bestimmen. Da für diese Arbeit ein empfindliches Nachweisgerät für Stickstoffmonoxid zur Verfügung stand, war es möglich, relative Untersuchungen an Gasgemischen mit NO als Zusatzgas durchzuführen. In Kap. 11 wird näher darauf eingegangen.

Die halogenierten Methan-Derivate, deren UV-Absorptionsspektren in dieser Arbeit untersucht werden, sind in Tab. 1 nach zunehmendem Halogengehalt (und abnehmendem Wasserstoffgehalt) angeordnet. Auf diese Weise entsteht ein Dreieck mit den Eckpunkten CH_4 , CF_4 , CCl_4 . Bei den Verbindungen ohne Chlor ist der Beginn der Absorption gegenüber den übrigen Substanzen zu wesentlich kürzeren Wellenlängen verschoben ^{24) - 26)}. In der vorliegenden Arbeit werden deshalb nur die chlorierten Verbindungen aus dieser Gruppe untersucht. Da in Tab. 1 die Substituenten am Kohlenstoffatom systematisch variiert werden, ist zu erwarten, daß sich viele Eigenschaften der Substanzen in einer Weise ändern, die der Anordnung in diesem Schema entspricht. Für die Gleichgewichtsdampfdrücke z.B. bei den Meßtemperaturen 298 K und 208 K ist dies in Tab. 2 gezeigt. Für die Abschätzung thermodynamischer Größen wie C_p° , S° und ΔH_f° geben Benson und Buss ²⁷⁾ partielle Bindungsbeiträge an, die durch Addition die jeweiligen Moleküleigenschaften ergeben. Diese sind somit auch entsprechend Tab. 1 anordbar.

Tabelle 1: Schematische Anordnung der Methan-Derivate nach ihrem Halogengehalt

Ersatz des Wasser- stoffs durch Chlor	$\uparrow$	CCl_4							
		CHCl_3	CCl_3F						
		CH_2Cl_2	CHCl_2F	CCl_2F_2					
		CH_3Cl	CH_2ClF	CHClF_2	CClF_3				
		CH_4	CH_3F	CH_2F_2	CHF_3	CF_4			
									
		Ersatz des Wasserstoffs durch Fluor							

Wie sich die in Tab. 1 ausgedrückte Reihenfolge auf die Form der beobachteten Absorptionsspektren auswirkt, wird in Kapitel 6 näher diskutiert. Die Gleichgewichtsdampfdrücke zeigen, soweit sie unter 1 bar liegen, auch die Grenze der maximal einstellbaren Konzentration in der Absorptionszelle. Sie sind mit Hilfe von tabellierten Daten ²⁸⁾ ²⁹⁾ nach der Antoine-Gleichung abgeschätzt. Für alle in dieser Arbeit untersuchten Substanzen liegt der Meßbereich unterhalb des kritischen Punktes der Dampfdruckkurve.

Die Auswahl der untersuchten Methane umfaßt nach Tab. 1 Methylchlorid (CH_3Cl) als Beispiel eines natürlich vorkommenden chlorierten Kohlenwasserstoffs wie auch die technisch wichtigen Produkte Trichlorfluormethan (CCl_3F) und Dichlordifluormethan (CCl_2F_2), die vor allem als Treibgas in Spraydosen und als Kältemittel in Klimaanlage und Kältemaschinen Verwendung finden ²⁾. Ein Maß für die Aufenthaltsdauer von Spurengasen in der Troposphäre kann sich aus ihrer Reaktion mit Hydroxylradikalen (HO) ergeben ³⁰⁾. Da Sub-

Tabelle 2: Untersuchte Substanzen und ihre Gleichgewichts-
dampfdrücke bei den Temperaturen 298 K und 208 K

S u b s t a n z	Gleichgewichtsdampfdruck/bar	
	298 K	208 K
Tetrachlormethan (CCl_4)	0,131*	$3,1 \times 10^{-4}$
Trichlormethan (CHCl_3)	0,229	$9,6 \times 10^{-4}$
Trichlorfluormethan (CCl_3F)	0,951	$8,71 \times 10^{-3}$
Dichlormethan (CH_2Cl_2)	0,570	$2,26 \times 10^{-3}$
Dichlorfluormethan (CHCl_2F)	1,610	$1,63 \times 10^{-2}$
Dichlordifluormethan (CCl_2F_2)	2,130	$4,73 \times 10^{-3}$
Chlormethan (CH_3Cl)	5,370	$1,06 \times 10^{-1}$
Chlorfluormethan (CH_2ClF)	3,391	$5,76 \times 10^{-2}$
Chlordifluormethan (CHClF_2)	10,780	$2,39 \times 10^{-1}$
Chlortrifluormethan (CClF_3)	32,290	1,74
1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan ($\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$)	0,443	$1,85 \times 10^{-3}$
1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrafluorethan ($\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$)	2,010	$2,27 \times 10^{-2}$
Chlorpentafluorethan ($\text{CF}_3-\text{CClF}_2$)	8,920	$2,66 \times 10^{-1}$
2-Chlor-1,1,1-trifluorethan ($\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$)	2,065	$1,6 \times 10^{-2}$
1,1,1-Trichlorethan (CH_3-CCl_3)	0,164	$3,9 \times 10^{-4}$
1-Chlor-1,1-difluorethan ($\text{CH}_3-\text{CClF}_2$)	3,130	$5,13 \times 10^{-2}$
Chlorethan ($\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$)	1,580	$1,38 \times 10^{-2}$
Distickstoffmonoxid (N_2O)	56,400	3,2

*Daten abgeschätzt nach tabellierten Konstanten der
Antoine-Gleichung ^{28) 29)}

stanzen, die neben Chlor und Fluor auch Wasserstoff enthalten, schneller mit HO-Radikalen reagieren als die ohne Wasserstoff, werden z.B. Dichlorfluormethan (CHCl_2F) und Chlordifluormethan (CHClF_2) als Ersatzstoffe für die Verbindungen CCl_3F und CCl_2F_2 in Betracht gezogen ^{15) 31)}, um die befürchteten Auswirkungen auf die stratosphärische Ozonschicht zu vermindern. Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) wird zwar insgesamt in geringeren Mengen produziert als z.B. CCl_2F_2 , ist aber photochemisch von Bedeutung, weil dieses Molekül vier Chloratome enthält und somit mehr Chlor zur Stratosphäre transportieren kann.

Die entsprechende Anordnung der halogenierten Ethane nach einem ähnlichen Schema wie in Tab. 1 ist wegen der größeren Zahl der Kombinationsmöglichkeiten wesentlich umfangreicher. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen (Tab. 2) können deshalb nicht eine vergleichbar vollständige Gruppierung wie die der Methan-Derivate wiedergeben.

3. Versuchsanordnung für die Absorptionsmessungen in der Gasphase

Die für die Absorptionsmessungen benutzte Versuchsanordnung ist schematisch in Abb. 2 dargestellt. Sie besteht im wesentlichen aus Lichtquelle, Monochromator, der Absorptionszelle und einem Nachweis- und Registriersystem für Licht. Meßgrößen für diese Untersuchungen sind die Wellenlänge, die Temperatur und der Druck der zu untersuchenden gasförmigen Substanz in der Zelle. Ferner der Wert der Lichtintensität, der in Gegenwart einer bestimmten Konzentration der jeweiligen Substanz erhalten wird und der entsprechende Referenzwert, der sich ergibt, wenn die Absorptionszelle evakuiert ist.

Diese Ein-Strahlanordnung soll in ihrem Aufbau und im Zusammenwirken der Teile in den folgenden Abschnitten beschrieben werden.

3.1 Lichtquelle

Die Deuteriumlampe (Original Hanau, Typ D 200F) emittiert linienfreies kontinuierliches Licht im UV-Bereich von 165 nm bis ca. 360 nm. Sie wurde bei den hier beschriebenen Untersuchungen mit 1,2 A betrieben und mit Wasser gekühlt, um Überhitzung zu vermeiden. Eine Blende innerhalb der Lampe begrenzt die Zone höchster Leuchtdichte auf eine Fläche von ca. 3 mm². Das Fenster ist rund und hat einen Durchmesser von 35 mm. Es besteht nach Herstellerangaben aus hochreinem, synthetischen Quarzglas, dessen kurzwellige Durchlässigkeitsgrenze bei ca. 160 nm liegt. Die Lampe war während der Messungen fest

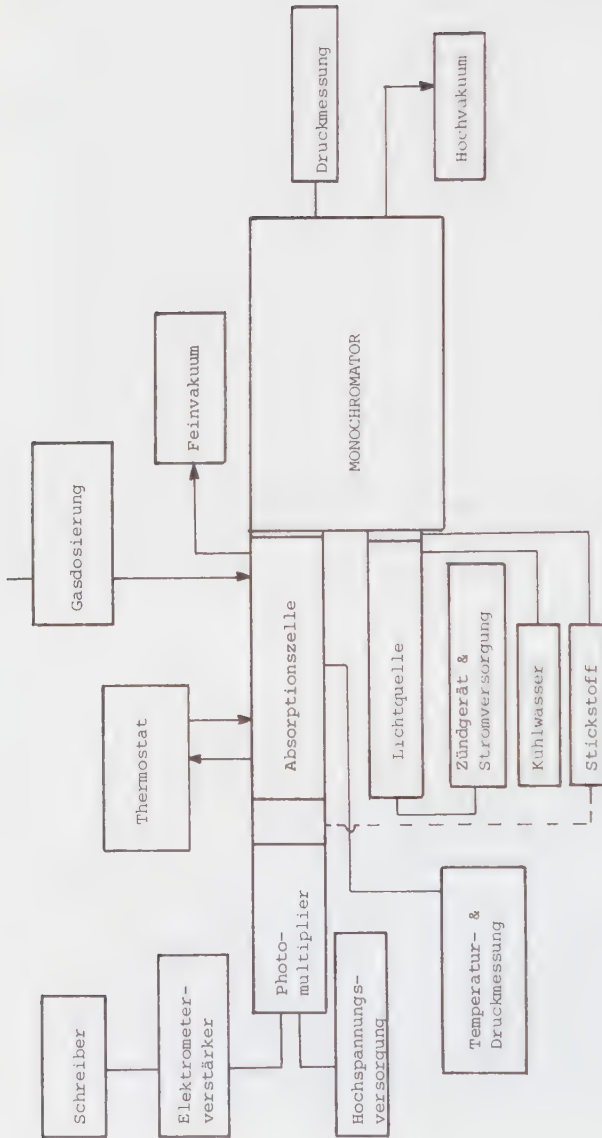


Abb. 2: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für die Absorptionsmessungen

vor dem Eintrittsspalt des Monochromators montiert. Der verbleibende Zwischenraum zum Monochromator hin wurde während aller Versuche mit reinem Stickstoff gespült, um Lichtabsorption durch Luftsauerstoff und durch das aus ihm gebildete Ozon zu vermeiden.

3.2 Monochromator

Der Monochromator (Minuteman, Typ 305 M/9) besitzt eine Brennweite von $f = 0,5 \text{ m}$ und eine Apertur von $f/8,7$. Der Strahlengang im Gerät folgt einer asymmetrischen Czerny-Turner Anordnung. Das für die Messungen benutzte Reflexionsgitter (Bausch & Lomb, Nr. 35-53-06-120) hat 1200 Striche je Millimeter auf einer Breite von 52 mm. Es ist wie die Spiegel zur Erhöhung der Reflexion mit Aluminium und Magnesiumfluorid beschichtet. Seine Blaze-Wellenlänge beträgt 150 nm. Die Spektren wurden damit in erster Ordnung aufgenommen. Zur Beurteilung des Trennvorgangs des Monochromators ist die spektrale Bandbreite der bei fester Spalteinstellung durchgelassenen Strahlung maßgebend. Dieses Wellenlängenintervall wird als Halbwertsbreite $\Delta\lambda_{1/2}$ erhalten, wenn bei gleichem Eintritts- und Austrittsspalt das Durchlaßprofil einer Emissionslinie untersucht wird. In Abb. 3 ist die auf diese Weise experimentell ermittelte Halbwertsbreite $\Delta\lambda_{1/2}$ als Funktion der eingestellten geometrischen Spaltbreite s aufgetragen. Bei der Messung wurde sorgfältig darauf geachtet, daß Eintritts- und Austrittsspalt gleich eingestellt waren. Ausgewählt wurden die beiden Quecksilber-Resonanzlinien innerhalb des Meßbereichs bei den Wellenlängen 184,9 nm und 253,7 nm und Spaltbreiten von 0,015 mm bis 0,3 mm. Die Steigungen der so erhaltenen Gera-

REZIPROKE LINEARE DISPERSION DES MONOCHROMATORS

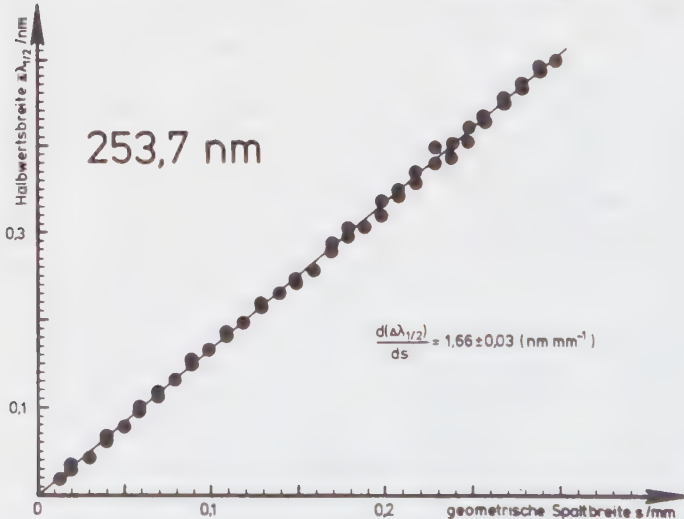
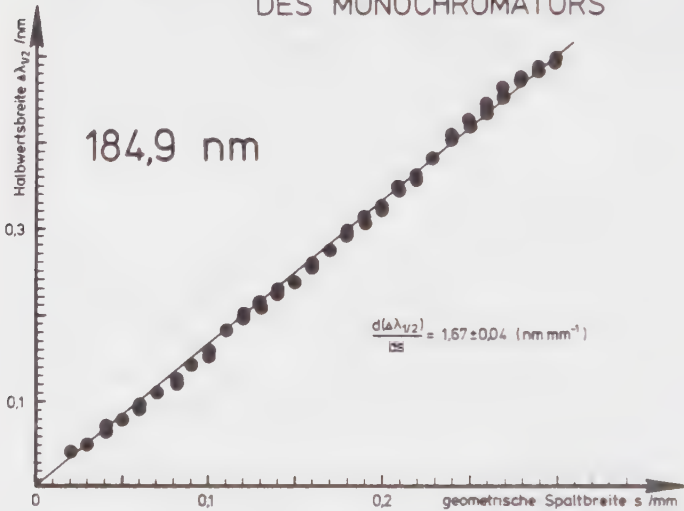


Abb. 3: Reziproke lineare Dispersion des Monochromators
(Statistische Sicherheit: $3\sigma \sim 99,7\%$; $t = 3,164$;
50 Meßpunkte)

den, auch als reziproke lineare Dispersion bezeichnet, unterscheiden sich nicht signifikant voneinander und bestätigen die Herstellerangaben von annähernd $1,67 \text{ nm mm}^{-1}$ bei Verwendung des genannten Gitters. Die Vertrauensbereiche der Steigungen sind hier für 99,7 % statistische Sicherheit ($= 3\sigma$) angegeben. Der t-Faktor beträgt 3,164 bei 50 Einzelbestimmungen. Aus Abb. 3 wird für die in dieser Arbeit ausgewählte Spaltbreite von 0,07 mm eine spektrale Bandbreite von 0,12 nm entnommen. Um diesen Betrag müssen die Maxima benachbarter Linien dann mindestens auseinander liegen, damit diese vom Gerät noch getrennt werden können. Dieser Wert ist um den Faktor 40 größer als die theoretische Grenze des Auflösungsvermögens, die durch das Gitter bestimmt wird:

$$\left(\frac{\lambda}{\Delta\lambda}\right)_{\text{Gitter}} = m \cdot g \cdot b = 1 \cdot 1200 \cdot 52 = 6,24 \times 10^4 \quad \text{daraus folgt:} \quad (5 \text{ a})$$

$$\Delta\lambda \quad (\lambda = 184,9 \text{ nm}) = 0,003 \text{ nm}$$

$$(\lambda = 253,7 \text{ nm}) = 0,004 \text{ nm}$$

In dieser Gleichung bedeuten m die Ordnung des Spektrums, g die Gitterkonstante (in Striche je mm) und b die Breite des Gitters (in mm). Ferner ist die in dieser Arbeit benutzte spektrale Bandbreite um den Faktor 10 größer als das beugungsbedingte Auflösungsvermögen des Monochromators bei beliebig kleiner (nicht realisierbarer) Spaltbreite:

$$\left(\frac{\lambda}{\Delta\lambda}\right)_{\text{Monochromator}} = \frac{a}{3} \cdot \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{f}{3 \cdot 8,7} \cdot \frac{1}{f \cdot d\lambda/ds} = 2,294 \times 10^4 \quad \text{daraus folgt:} \quad (5 \text{ b})$$

$$\Delta\lambda \quad (\lambda = 184,7 \text{ nm}) = 0,008 \text{ nm}$$

$$(\lambda = 253,7 \text{ nm}) = 0,011 \text{ nm}$$

f gibt die Brennweite (in mm), a die Apertur, $d\theta/d\lambda$ die Winkeldispersion und $d\lambda/ds$ die reziproke lineare Dispersion (in nm mm^{-1}) an.

Zum Erstellen von Übersichtsspektren und bei niedrigen Lichtintensitäten wurde, wenn erforderlich,

auch mit Spaltbreiten bis zu 0,2 mm gearbeitet.

Der Monochromator ist mit Quarzfenstern (Heraeus Quarzschmelze GmbH, Typ Suprasil I, 1 mm dick) verschlossen, die im UV-Bereich nicht fluoreszieren. Über das Streulicht des Monochromators wird vom Hersteller wenig ausgesagt. Nach den verfügbaren Angaben beträgt es 0,02 % für eine polychromatische Lichtquelle. Bei den hier beschriebenen Absorptionsmessungen wurde jedoch für den Bereich um 200 nm ein beträchtlicher Streulichtanteil am gemessenen Signal gefunden, der nicht vernachlässigt werden darf. Abb. 4 zeigt in Abhängigkeit von der Wellenlänge den typischen Verlauf dieses Anteils, der mit verschiedenen Gasen (hier am Beispiel von CClF_2 , CHCl_2F und CHClF_2) erhalten wurde. Hervorgerufen wird hier das Streulicht durch Licht anderer Wellenlängen als der am Monochromator eingestellten. Wenn es nicht oder nur unzureichend berücksichtigt wird, macht es sich bei zunehmender Konzentration des absorbierenden Gases als Abweichung von der nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gl. 7, 8) zu erwartenden Geraden (Abb. 7-10) bemerkbar. Bei den Absorptionsmessungen wurde deshalb der Teil der gemessenen Intensität als Streulichtuntergrund angesehen, der auch bei vollständiger Absorption noch nachweisbar war. Dieser Anteil wurde bei der Bestimmung der wahren Intensität vom jeweils gemessenen Wert subtrahiert. Die Zunahme des Streulichtanteils in der Nähe von 160 nm kommt durch die Absorption des Lampenlichtes durch das Suprasilglas zustande.

Die mechanische Einstellung der Wellenlängenskala des Monochromators wurde gleichzeitig mit der Bestimmung des Auflösungsvermögens mit Hilfe der Quecksilber-Resonanzlinien $\lambda = 184,9 \text{ nm}$ und $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ überprüft. Die Übereinstimmung war

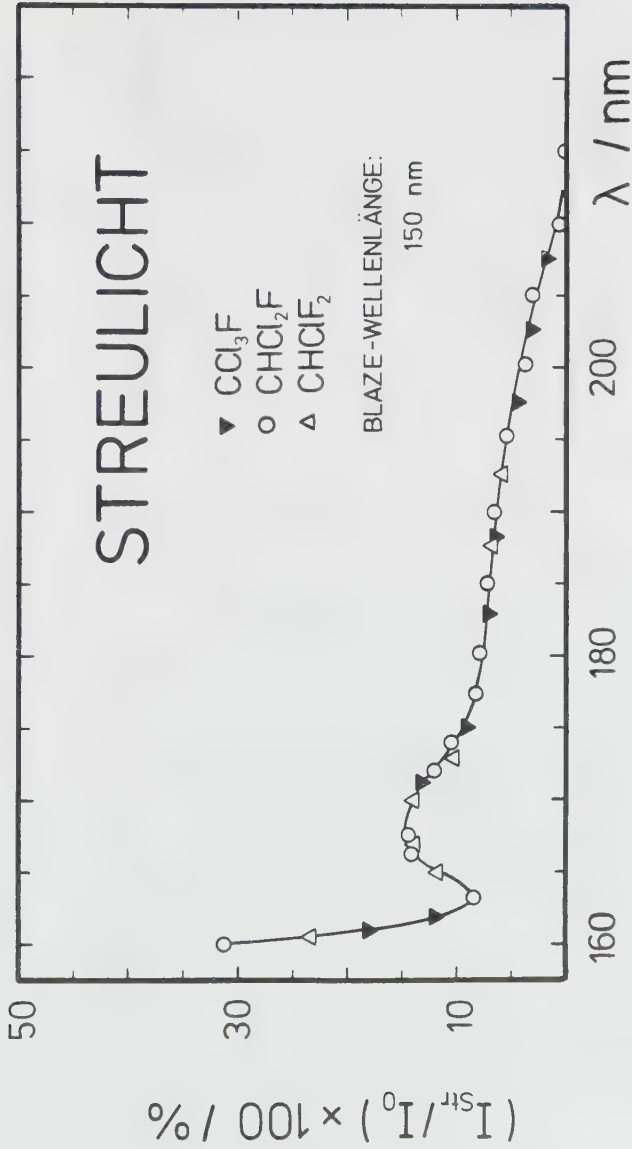


Abb. 4: Streulichtanteil am Nullsignal (I_0) im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 215 nm

besser als 0,03 nm. Zu dieser Kalibrierung wurde eine Quecksilber-Niederdrucklampe (Oriol, Hg(A), 17mA, Nr. C-13-61) verwendet. Um das Gitter möglichst vollständig auszuleuchten, wurde sie waagrecht vor dem Eintrittsspalt justiert.

Während der Messungen war der Monochromator auf einen Druck $p \leq 2 \times 10^{-5}$ mbar evakuiert. Dazu waren eine Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff und eine Öldiffusionspumpe (Leybold, Typ Leybodiff 30) in Verbindung mit einer Drehschieberpumpe (Leybold, D 2A) angeschlossen.

3.3 Absorptionszellen

Für die Absorptionsmessungen wurden zwei Absorptionszellen von unterschiedlicher Länge verwendet. Abb. 5 zeigt einen Längsschnitt des kleineren Absorptionsgefäßes. Es ist aus Edelstahl (V 4 A, Nr. 4571) gefertigt und hat einen effektiven Absorptionslichtweg von 10 cm. Es ist an beiden Enden mit 1 mm dicken Suprasilfenstern verschlossen. Eine aufgeschweißte Doppelwand ermöglicht das Temperieren des inneren Teils mit einer strömenden Flüssigkeit. Um Temperaturen zu erreichen, die atmosphärischen Bedingungen entsprechen, wurde Methanol verwendet, das als Kühlflüssigkeit bis ca. 185 K geeignet ist. Nach außen ist das gesamte Absorptionsgefäß zusätzlich mit einer etwa drei Zentimeter dicken Schicht aus Polyurethanschaum (Voss-Chemie Uetersen, Typ HHR) gegen Wärmeaustausch isoliert. Die niedrige Temperatur der Kühlflüssigkeit wurde zunächst in einem Thermostaten (Haake-Ultrathermostat, Typ NBS) durch einen mit Trocken-

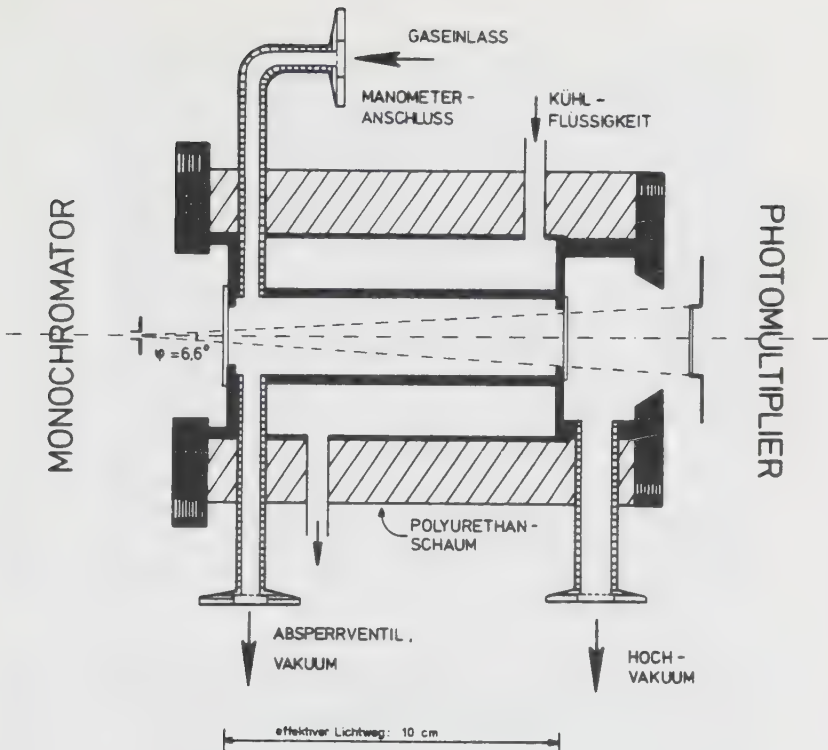


Abb. 5: Temperierbare Absorptionszelle aus Edelstahl.
Die Anordnung von Monochromator und Photomultiplier ist schematisch dargestellt. Die Absorptionszelle ist mit Quarzfenstern (Suprasil) verschlossen. Die Temperaturmessung erfolgt mit Thermoelementen (im Bild nicht eingezeichnet), die über T-förmige Anschlüsse zur Zelle geführt werden.

eis gefüllten Behälter aus Kupferblech erzeugt. Für den Dauerbetrieb bei tiefen Temperaturen wurde das Gerät durch Einsatz verbesserter Dichtungen und Rohrverbindungen und durch zusätzliche Isolation mit Polyurethanschäum besonders ausgerüstet. Später stand für diesen Zweck eine leistungsstarke Kältemaschine (MGW Lauda, Ultra-Kryostat, Typ UK 80 DW) zur Verfügung. Im Kühlmantel der Absorptionszelle wurde die Temperatur sowohl am Eintritts- als auch am Austrittsstutzen mit Kupfer-Konstantan-Thermoelementen überwacht. Die Anzeige der Temperatur geschah auf einem empfindlichen Digitalvoltmeter (Keithley, Typ 160 B) und wurde bei 143 K (n-Pentan), 195 K (Trockeneis) und 273 K (Eiswasser) mit tabellierten Werten verglichen. Die gefundene maximale Abweichung lag bei 0,1 % vom tabellierten Wert. Kältebad und Kühlmantel waren durch zwei Schläuche aus Silikonkautschuk verbunden. Diese waren zusätzlich mit einer Umhüllung aus Moosgummi gegen Wärmezufuhr isoliert. Die während der Messungen beobachteten Temperaturen im Kältebad und im Absorptionsgefäß waren bei Benutzung des Thermostaten ohne besondere Regelung bis auf zwei Grad gleich. Der Kryostat selbst besitzt nach Herstellerangaben eine Regelgenauigkeit von ± 0.02 Grad.

Der innere Durchmesser des Absorptionsgefäßes aus Edelstahl beträgt 2 cm. Er wurde so gewählt, daß das Lichtbündel, welches den Monochromator verläßt, das Rohr und die Photokathode möglichst vollständig ausfüllt. Es ist in Abb. 5 gestrichelt eingezeichnet. Aus der angegebenen Apertur des Monochromators folgt ein Öffnungswinkel von $6,6^\circ$.

Das längere Absorptionsgefäß besteht aus Quarzglas. Es ermöglicht einen effektiven Lichtweg von 100 cm

und hat einen Durchmesser von 2,5 cm. Es ist nicht temperierbar und wurde deshalb nur für Messungen bei Zimmertemperatur verwendet. Der um den Faktor 10 längere Lichtweg gestattet es, den Meßbereich am langwelligen Teil der Absorptionskurve erheblich auszuweiten. Bei allen aufgenommenen Spektren wird nämlich kein eigentlicher "Beginn" der Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge gefunden. Der relativ kurze Lichtweg der kleineren Zelle macht sich insbesondere bei tiefen Temperaturen dadurch bemerkbar, daß Absorptionsquerschnitte unterhalb von 10^{-21} cm^2 gewöhnlich nicht mehr gemessen werden können. Die noch einstellbaren Dampfdrücke reichen dann nicht mehr aus, um noch meßbare Absorptionen zu erzielen. Mit Hilfe der 1 m langen Absorptionszelle ist es jedoch möglich, diese Grenze bei Zimmertemperatur bis in die Nähe von 10^{-24} cm^2 zu verschieben.

Beide Absorptionszellen können hochvakuumdicht an die Austrittsöffnung des Monochromators angeflanscht werden, so daß der Zwischenraum vom Spalt zum Fenster der Zelle zusammen mit dem Monochromatorgehäuse evakuiert wird. Grundsätzlich ist es auch denkbar, die Absorptionszelle unmittelbar hinter die Lichtquelle vor den Eintrittsspalt des Monochromators einzubauen. Demgegenüber hat jedoch die in der vorliegenden Arbeit gewählte Reihenfolge den Vorteil, daß von vornherein die Ansammlung störender Konzentrationen angeregter Teilchen oder Folgeprodukte in der Absorptionszelle vermieden wird.

3.4 Druckmessung

Drücke in der Absorptionszelle im Bereich von ca. $1,3 \times 10^{-3}$ mbar bis 13,3 mbar wurden mit einem Kapazitätsmanometer (MKS Baratron, Typ 220, Genauigkeit $> 0,3$ % vom angezeigten Wert) und im Bereich von 10 bis 1100 mbar zunächst mit einem Quecksilbermanometer gemessen. Später konnte auch für diesen Bereich ein Kapazitätsmanometer (MKS Baratron, Typ 220, Genauigkeit $> 0,15$ %) eingesetzt werden. Über eine Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff wurde die Absorptionszelle vor jedem Experiment auf Drücke $< 10^{-2}$ mbar evakuiert. In gut ausgepumptem Zustand betrug der Druckanstieg in beiden Absorptionszellen etwa 10^{-6} mbar s^{-1} .

3.5 Gasdosierung

Die Dosierung der untersuchten Gase erfolgte entweder über einen Druckminderer aus dem Behälter oder bei kondensierbaren Gasen und Flüssigkeiten über eine dazwischengeschaltete Kühlfalle, um den beim Einfüllen in das Gefäß gelangten Luftsauerstoff entfernen zu können. Als Zuleitungen wurden Ringwellschläuche aus Edelstahl (Metallschlauch-Fabrik Pforzheim, Typ RS-H) verwendet. Die zunächst benutzten Schläuche aus Plastikmaterial bewährten sich nicht, weil Reste leicht kondensierbarer Gase derart zurückgehalten wurden, daß das Erreichen der Nulllinie $I_0(\lambda)$ beim Evakuieren der Absorptionszelle nach einer Füllung bis zu 30 Minuten in Anspruch nehmen konnte.

3.6 Lichtmessung und -registrierung

Das die Absorptionszelle durchdringende Licht wurde mit einem für den ultravioletten Wellenlängenbereich geeigneten Photomultiplier (Emi-Gencom, Typ G-26-H-315) gemessen. Seine Photokathode besteht aus CsTe und macht ihn für Tageslicht unempfindlich (solar blind). Er wurde von einer stabilisierten Hochspannungsversorgung (Ortec, Typ 450) mit 2000 V betrieben. Bei dieser Spannung lag der Dunkelstrom bei etwa 5×10^{-12} A mit einem durchschnittlichen Rauschen von etwa $\pm 5 \%$ um diesen Wert. Das Fenster des Photomultipliers besteht aus Magnesiumfluorid. Über einen Flansch an der Absorptionszelle wurde der Zwischenraum zum Photomultiplier bei der kleineren Absorptionszelle auf Hochvakuum ausgepumpt, bei der längeren mit Stickstoff gespült. Dadurch konnte wirksam verhindert werden, daß Luftfeuchtigkeit auf den Fenstern kondensierte und Luftsaurestoff die Absorptionsmessungen beeinflusste. Der Strom des Photomultipliers wurde auf einem Elektrometerverstärker (Keithley, Typ 602) angezeigt und auf einem Kompaktschreiber (Philips, Typ PM 8202) registriert. Die typische Anstiegszeit eines Signals am Elektrometer beträgt nach Herstellerangaben im Bereich von 10^{-7} A 3×10^{-3} s und im Bereich $< 10^{-11}$ A um 2 s.

3.7 Spektrale Empfindlichkeit der Versuchsanordnung

Die spektrale Empfindlichkeit $g(\lambda)$ einer optischen Anordnung ist ein Maß für die Beschreibung des Zusammenwirkens aller optischen Bauteile in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Mit ihrer Hilfe kann deshalb die optische Güte der Anordnung in ei-

nem bestimmten Wellenlängenbereich beurteilt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Funktion dadurch bestimmt, daß bei einer bestimmten Wellenlänge das Signal i (in A) des Photomultipliers ("Istwert") mit der entsprechenden spektralen Bestrahlungsstärke E (in $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{nm}^{-1}$) einer Standardlampe ("Sollwert") verglichen wurde:

$$g(\lambda) = \frac{i(\lambda)}{E(\lambda)} / \text{A cm}^2\text{s nm} \quad (6 \text{ a})$$

Hierzu diene als Referenz eine 40-Watt Deuteriumlampe (Optronic Laboratories, Modell UV-40), deren Bestrahlungsstärke E (in $\mu\text{W cm}^{-2}\text{nm}^{-1}$) vom Hersteller im Bereich von 180 nm bis 400 nm angegeben wird³²⁾. Diese Werte sind für Wellenlängen von 180 nm bis 250 nm auf 10 %, für Wellenlängen bis 400 nm auf mindestens 5 % genau³²⁾. Die Umrechnung auf die photonenbezogene Einheit $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{nm}^{-1}$ folgt aus der Beziehung $E = h\nu$. Danach entspricht bei einer bestimmten Wellenlänge λ (in nm) 1 Watt (W) eingestrahlt Licht einem Wert von $5,034 \times 10^{15} \cdot (\lambda)$ Photonen je Sekunde.

Das Ergebnis der Bestimmung von $g(\lambda)$ ist in Tab. 3 zusammengefaßt. Zusätzlich ist die spektrale Bestrahlungsstärke der Standardlampe mitaufgenommen. In Abb. 6 sind die Funktionen $E(\lambda)$, $i(\lambda)$ und $g(\lambda)$ graphisch dargestellt. Für $g(\lambda)$ wurde noch eine weitere Auftragung hinzugefügt, in der die Funktionswerte relativ zum Maximum bei 230 nm angegeben werden. Die Kurve erlaubt auf diese Weise einen zusätzlichen Vergleich mit den Daten, die über die relative Empfindlichkeit des Photomultipliers³³⁾ verfügbar sind. Werden sie von der ermittelten Kurve $g(\lambda)$ abgezogen, so ergibt sich der in Abb. 6 gestrichelt eingezeichnete Verlauf. Aus diesem wie-

Tabelle 3: Optische Eigenschaften der Versuchsapparatur im Wellenlängenbereich von 180 nm bis 300 nm

λ/nm	Standardlichtquelle $E(\lambda)$		$g(\lambda)$		200 W Deuteriumlampe $i(\lambda)$ $E(\lambda)$		Empfindlichkeit des Photomultipliers %
	$10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$	10^{-10} A	$10^{-22} \text{ A cm}^2 \text{ s nm}^{-1}$	10^{-9} A	$10^{13} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$		
180	3,371*	1,36	4,034	4,77	1,182		8,9*
190	3,979	1,50	3,769	5,30	1,406		
200	3,856	1,60	4,149	5,50	1,326		8,7
210	3,436	1,67	4,861	5,98	1,230		
220	3,090	1,63	5,274	6,00	1,138		8,3
230	2,790	1,50	5,376	5,70	1,060		
240	2,465	1,30	5,274	4,92	0,9329		8,0
250	2,190	1,05	4,794	4,10	0,8552		
260	1,872	0,855	4,568	3,40	0,7443		6,5
270	1,577	0,669	4,243	2,65	0,6246		
280	1,350	0,510	3,778	1,94	0,5135		3,9
290	1,238	0,402	3,247	1,45	0,4466		
300	1,152	0,303	2,630	1,00	0,3802		1,8

*Herstellerangaben^{3) 33)}

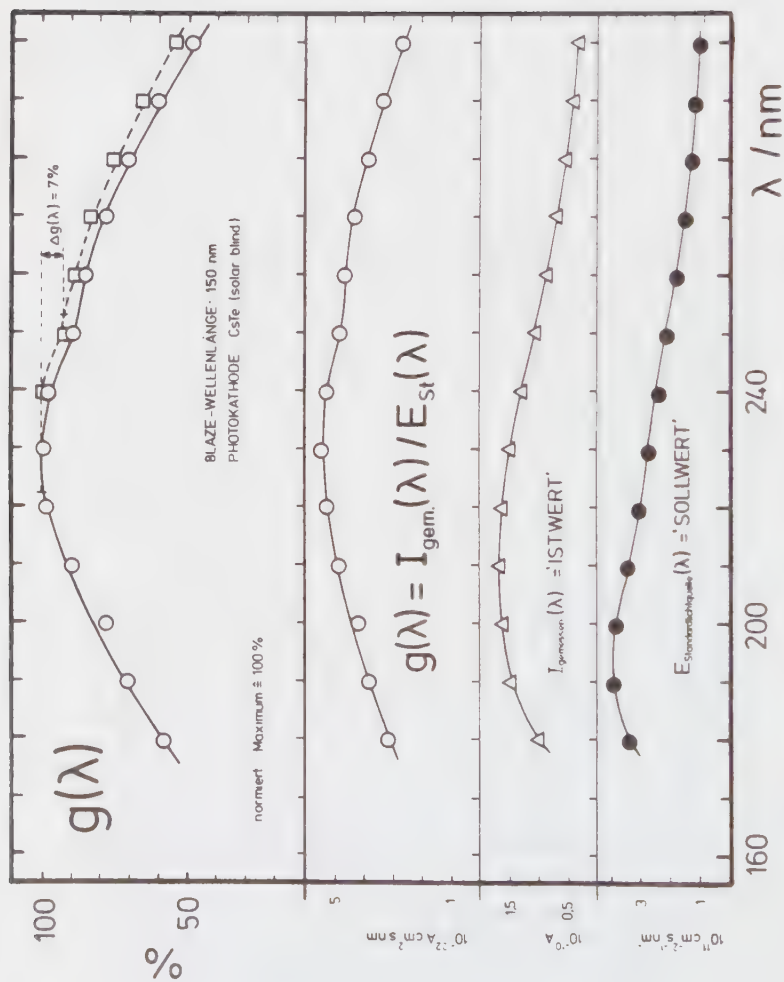


Abb. 6: Spektrale Empfindlichkeit der Versuchsanordnung

derum ist im Bereich von 220 nm bis 255 nm eine Abnahme von etwa 7 % zu erkennen. Dieselbe Änderung gibt auch der Hersteller des Gitters (Bausch & Lomb) für dessen Reflexionseigenschaften an, die bei den Wellenlängen 222,4 nm und 253,7 nm bestimmt wurden. Für kürzere Wellenlängen als 220 nm sind keine exakten Daten darüber erhältlich, so daß die hier beobachtete Abnahme der Funktion $g(\lambda)$ nur qualitativ diskutiert werden kann. In Frage kommen Einflüsse, die durch die Transmission der Fenstermaterialien (Magnesiumfluorid am Photomultiplier, Suprasil an Lampe, Monochromator und Zelle) und durch die Reflexion der optischen Flächen innerhalb des Monochromators (Aluminium mit Magnesiumfluorid-Beschichtung) hervorgerufen werden. Für Wellenlängen < 200 nm können sich auch Alterungserscheinungen der Beschichtungen zunehmend bemerkbar machen³⁴⁾.

3.8 Kalibrierung der Deuteriumlampe

Die mit Hilfe des Standardstrahlers hier ermittelte Funktion $g(\lambda)$ kann nun ihrerseits dazu benutzt werden, die spektrale Energieverteilung anderer Lichtquellen zu bestimmen. Bei unveränderter Versuchsanordnung (derselbe Detektor und dieselbe Spaltbreite am Monochromator von 0,07 mm) wurde die bei den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Absorptionsmessungen verwendete 200 W Deuteriumlampe vor den Eintrittsspalt des Monochromators montiert und das Signal des Photomultipliers in Abhängigkeit von der Wellenlänge registriert.

Aus Gleichung (6a) folgt durch Umformen:

$$E_x(\lambda) = \frac{x(\lambda)}{g(\lambda)} \quad (6 \text{ b}).$$

wobei sich der Index x auf die zu kalibrierende Lichtquelle (also hier die 200 W Deuteriumlampe) bezieht.

Für eine bestimmte Wellenlänge ergibt also die Funktion $g(\lambda)$ die Zahl, durch die der Wert des Photomultipliersignals dividiert werden muß, um die spektrale Bestrahlungsstärke zu erhalten.

Der Verlauf der so erhaltenen Funktion $E_x(\lambda)$ ist für den Wellenlängenbereich zwischen 180 nm und 300 nm ebenfalls in Tab. 3 wiedergegeben. Unter den für die hier beschriebenen Absorptionsmessungen gewählten Versuchsbedingungen emittiert die 200 W Deuteriumlampe etwa die 40-fache UV-Intensität der Standardlampe und pro Watt eine etwa 10-mal größere Lichtintensität. Eine Vergleichsmessung mit einem Radiometer (EG & G, Modell 550/555), das erst für Wellenlängen > 280 nm einsetzbar ist, konnte für den Wellenlängenbereich um 300 nm dieses Ergebnis bestätigen.

4. Reinheitsangaben zu den untersuchten Substanzen

In Tab. 4 sind die einzelnen Substanzen und ihre Reinheiten aufgeführt. Die Mehrzahl der benutzten Substanzen wurde von der Firma Hoechst AG zusammen mit gaschromatographischen Analysen zur Verfügung gestellt. Es waren dies die Methan-Derivate CCl_3F , CCl_2F_2 , CClF_3 , CHCl_2F , CHClF_2 , CH_2ClF und CH_3Cl . Ferner die halogenierten Ethane $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$, $\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$, $\text{CF}_3-\text{CClF}_2$, $\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$ und $\text{CH}_3-\text{CClF}_2$. Sie wurden nach Überprüfung der Absorptionseigenschaften der angegebenen Verunreinigungen ohne weitere Nachreinigung verwendet. Bei den übrigen Substanzen handelt es sich um die handelsüblichen Flüssigkeiten CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3-CCl_3 und $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$. Bei ihnen sind die Reinheitsangaben den Flaschenetiketten entnommen. Diese Substanzen wurden vor Gebrauch zunächst mit flüssigem Stickstoff in einer Kühlfalle ausgefroren, um die beim Einfüllen mit in das Gefäß gelangte Luft abpumpen zu können. Anschließend wurden sie mit einem Heißluftgebläse bis zum Schmelzpunkt erwärmt und im Vakuum ausgegast. Diese Behandlung wurde vor jeder Einzelmessung mehrfach wiederholt. Die Kenntnis der möglichen Konzentrationen an Verunreinigungen und deren Absorptionsverhalten gestattet es, ihren Einfluß auf das gemessene Absorptionsspektrum abzuschätzen. Die Daten in Tab. 4 zeigen, daß Verunreinigungen in fast allen Fällen nur in Spuren vorkommen, teilweise sogar nicht mehr nachzuweisen waren. Wesentliche Mengen an Verunreinigungen sind lediglich in CHCl_3 und in CH_3-CCl_3 vorhanden. Die wichtigste Verunreinigung in Chloroform ist Ethanol, in Methylchloroform (1,1,1-Trichlorethan) ist es 1,4-Dioxan. Beide Substanzen werden als Stabilisatoren zugesetzt, um diese Verbindungen vor Zerfall zu schützen. Im Be-

Tab. 4: Reinheiten der bei den Absorptionsmessungen verwendeten Gase und Flüssigkeiten

Substanz	Hersteller	A n a l y s e
CCl ₄	E. Merck	> 99,7 %, Uvasol-Qualität
CCl ₃ F	Hoechst AG	a) 0,03 Vol% CCl ₂ F ₂ , < 0,002 Vol% CHCl ₂ F, < 0,005 Vol% CCl ₄ < 0,002 Vol% nicht identifizierte Verbindung
	Hoechst AG	b) je < 0,001 Gew% CCl ₂ F ₂ , CF ₃ -CCl ₂ F, CF ₃ -CH ₂ Cl je 0,002 Gew% CClBrF ₂ , CHCl ₂ F
CCl ₂ F ₂	Hoechst AG	je < 0,005 Vol% der Komponenten: CF ₄ , CO ₂ , CClF ₃ , CHClF ₂ , CCl ₃ F, CCl ₄
CClF ₃	Hoechst AG	je 0,03 Vol% CF ₄ , Inertgase; 0,06 Vol% CHF ₃ , 0,005 Vol% CCl ₂ F ₂ , 0,0017 Vol% H ₂ O
CHCl ₃	J.T. Baker Chemicals B.V.	> 99 %, ≤ 0,9 % C ₂ H ₅ OH, < 0,001 % (CH ₃) ₂ CO
CHCl ₂ F	Hoechst AG	je < 0,005 Vol% der Komponenten: CH ₃ F, CH ₃ Cl, CHCl ₃ 0,007 Vol % CCl ₂ F ₂ , 0,02 Vol% CHClF ₂ , 0,04 Vol% nicht identifizierte Verbindung, 0,08 Vol% CH ₃ ClF
CHClF ₂	Hoechst AG	(0,023 ± 0,002) Vol% CCl ₂ F ₂ , je < 0,01 Vol% CCl ₃ F, CCl ₄ , je < 0,005 Vol% CHCl ₂ F, CHF ₃

Substanz	Hersteller	A n a l y s e
CH_2Cl_2	J.T. Baker Chemicals B.V.	> 99 %
CH_2ClF	Hoechst AG	< 0,01 Vol% CHCl_2F , CO_2
CH_3Cl	Hoechst AG	0,04 Vol% CH_3OH , 0,002 Vol% CH_2Cl_2 , 0,0008 Vol% $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, 0,004 Vol% H_2O
$\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$	Hoechst AG	0,007 Vol% $\text{CF}_3-\text{CHCl}_2$, 0,065 Vol% $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$, < 0,001 Vol% $\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$ < 0,004 Vol % nicht identifizierte Verbindung
$\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$	Hoechst AG	je < 0,01 Vol% $\text{CF}_3-\text{CHCl}_2$, nicht identifizierte Verbindung
$\text{CF}_3-\text{CClF}_2$	Hoechst AG	je < 0,01 Vol% CO_2 , CCl_2F_2 , CF_3-CHClF , CF_3-CHF_2 < 0,03 Vol% Inertgase, < 0,025 Vol% H_2O
$\text{CF}_3-\text{CHCl}_2$	Hoechst AG	je < 0,01 Vol% CO_2 , CF_3-CHF_2 , CF_3-CHClF , $\text{CH}_3-\text{CCl}_2\text{F}$, $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$ 0,03 Vol% $\text{CF}_3-\text{CHCl}_2$, 0,04 Vol% $\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{F}$, 0,07 Vol% $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CClF}_2$ < 0,02 Vol% nicht identifizierte Verbindung
CH_3-CCl_3	J.T. Baker Chemicals B.V.	97 % $\approx 3\%$ 1,4-Dioxan als Stabilisator

Substanz	Hersteller	A n a l y s e
CH ₃ -CClF ₂	Hoechst AG	je < 0,01 Vol% CO ₂ , CH ₃ -CF ₃ , CCl ₂ F-CClF ₂ , CF ₃ -CH ₂ Cl, CCl ₂ F ₂ 0,05 Vol% CH ₂ Cl-CClF ₂ , 1,1 Vol% CH ₃ -CHF ₂ , 0,02 Vol% nicht indentifizierte Verbindung
CH ₃ -CH ₂ Cl	E. Merck	> 99 %, Uvasol-Qualität
N ₂ O	Deutsche L'AIR LIQUIDE edelgas GmbH	0,005 Vol% N ₂ , je 0,001 Vol% O ₂ , H ₂ O, je < 0,0001 Vol% H ₂ , CO, CO ₂

reich von 170 nm bis 190 nm können diese Verunreinigungen jedoch wegen der Größe ihrer eigenen Absorptionsquerschnitte auch schon in geringen Konzentrationen in der Gasphase die Messung beeinflussen. So hat der Absorptionsquerschnitt von Ethanol beispielsweise bei $\lambda = 174$ nm den Wert $8,76 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ ³⁵⁾, der von 1,4-Dioxan hat bei $\lambda = 182$ nm eine Größe von $2,62 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ ³⁶⁾.

Deshalb wurden den Absorptionsspektren der Verunreinigungen ^{35) 36)} im Wellenlängenbereich von 170 nm bis 190 nm Werte entnommen und damit die hier gemessenen Absorptionsquerschnitte entsprechend korrigiert. Die Abweichungen betragen maximal 0,6 % für Chloroform und 10,7 % für Methylchloroform.

Das N₂O wurde zur zusätzlichen Reinigung durch eine Absorber-Patrone (Messer Griesheim, Oxisorb) geleitet, um dieses Gas vor allem von Sauerstoff- und Wasserspuren zu befreien.

5. Auswertung der Absorptionsmessungen

5.1 Bestimmung des Absorptionsquerschnittes $\sigma(\lambda)$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Absorptionsmessungen erfolgen durch Bestimmen der Intensitätsabnahme einer Lichtstrahlung beim Durchgang durch verschiedene Konzentrationen der untersuchten Substanz. Die Auswertung dieser Messungen geschieht nach dem Lambert-Beerschen Gesetz, das in allgemeiner Form

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left\{ - \int_0^{\ell} \sum_m [\sigma_m(\lambda) N_m] d\ell \right\} \quad (7)$$

lautet. In dieser Gleichung sind $I(\lambda)$ und $I_0(\lambda)$ die Lichtintensitäten bei einer bestimmten Wellenlänge λ mit und ohne Gas in der Absorptionszelle; N_m bezeichnet die Anzahl der absorbierenden Moleküle der jeweiligen Substanz m pro cm^3 und $\sigma_m(\lambda)$ den dazugehörigen Absorptionsquerschnitt in cm^2 . Integriert wird dabei über die Länge $\ell(\text{cm})$ des effektiven Lichtweges, auf dem Absorption stattfindet.

Gleichung (7) kann vereinfacht werden. Unter den Voraussetzungen, daß sich in der Absorptionszelle nur eine lichtabsorbierende Substanz befindet und diese homogen verteilt ist, und daß ferner auf dem Lichtweg keine vollständige Absorption eintritt, wird aus Gleichung (7) die Beziehung

$$\ln \frac{I}{I_0}(\lambda) = - \frac{273,15}{1013,25} \times \frac{N_0 \times \ell}{T} \times \sigma(\lambda) \times p \quad (8)$$

In dieser Gleichung ist N_0 die Anzahl der absorbierenden Moleküle pro cm^3 unter Normalbedingungen, T die jeweilige absolute Temperatur in K des eingefüllten Gases und p der Druck im Absorptionsgefäß

in mbar. $I(\lambda)$ und $I_0(\lambda)$ werden als Ströme des Photomultipliers mit und ohne Gas in der Absorptionszelle erhalten. Wenn erforderlich, werden bei der Bestimmung von $I(\lambda)$ und $I_0(\lambda)$ das Streulicht (Abb. 4) des Monochromators und bei sehr niedrigen Lichtintensitäten auch der Dunkelstrom des Photomultipliers berücksichtigt, die additiv in den Wert des Signals eingehen. Die Intensität eines Lichtstrahls kann aber auch durch Rayleigh-Streuung an den Molekülen im Absorptionsgefäß geschwächt werden. Hierbei werden Teile der Lichtenergie in andere Richtungen als auf den Detektor gelenkt. Diese Art der Intensitätsabnahme tritt bei sehr niedrigen Absorptionen in Erscheinung und stellt dann eine Begrenzung der Meßmethode dar. Um den Einfluß festzustellen, den Rayleigh-Streuung auf die gemessene Absorption ausübt, wurden für die untersuchten Substanzen relative Rayleigh-Streuquerschnitte $\sigma_R(\lambda)$ ermittelt. Diese sind in Tab. 40 zusammengestellt und werden in Kapitel 10 näher diskutiert.

Die Auswertungsmethode für die Absorptionsmessungen, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wird, soll nun an Beispielen veranschaulicht werden.

Um nach Gleichung (8) Werte für den Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ bei einer bestimmten Wellenlänge zu ermitteln, wurde der natürliche Logarithmus des Verhältnisses I/I_0 in Abhängigkeit des Druckes p aufgetragen. Für jede dieser Auftragungen wurden Meßwerte bei mindestens fünf verschiedenen Drücken verwendet. Nach Gleichung (8) sind Geraden zu erwarten, deren Steigungen dem jeweiligen Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ proportional sind. Wird auf diese Weise die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes für jede Einzelmessung überprüft und bestätigt, so

können mögliche Fehlerquellen, wie z.B. zu hohe Konzentration stark absorbierender Substanz, störende Fluoreszenz oder ungenügende Berücksichtigung des Streulichts weitgehend ausgeschlossen werden.

Die Abb. 7 bis 9 zeigen derartige Auftragungen am Beispiel von Methylchlorid für verschiedene Wellenlängen innerhalb des Meßbereichs bei Zimmertemperatur. Um die Änderung der Steigung zu verdeutlichen, sind die Bereiche der Abbildungen für Wellenlängen und Druck überlappend gewählt.

Ebenfalls bei Zimmertemperatur sind in Abb. 10 solche Geraden bei $\lambda = 200$ nm für verschiedene Substanzen mit unterschiedlicher Anzahl von Chloratomen im Molekül dargestellt. Von diesen Substanzen hat bei dieser Wellenlänge die Gerade für CCl_4 die größte Steigung, dann folgen CCl_3F und CHCl_3 , in einigem Abstand CH_2Cl_2 , CCl_2F_2 und CHCl_2F und schließlich CH_3Cl und CH_2ClF . Für CH_2ClF ist die Gerade in Abb. 10 für den Druckbereich bis 100 mbar nur gestrichelt eingezeichnet, weil wegen der schwachen Absorption dieser Substanz bei $\lambda = 200$ nm eine höhere Konzentration zur Bestimmung des Absorptionsquerschnittes erforderlich ist. Die Abhängigkeit der Absorption vom Chlorgehalt im Molekül, die in Abb. 10 bereits sichtbar ist, wird später noch eingehender diskutiert (Kap. 8).

Diese Art der Ermittlung des Absorptionsquerschnitts für jede einzelne Wellenlänge ergibt auf graphischem Wege Mittelwerte aus den Einzelmessungen bei verschiedenen Konzentrationen. Gegenüber der auch möglichen arithmetischen Berechnung der Steigung hat dies den Vorteil, daß etwaige Ausreißer und systematische Abweichungen von der Linearität sofort als solche erkannt und ausgeschlossen werden können.

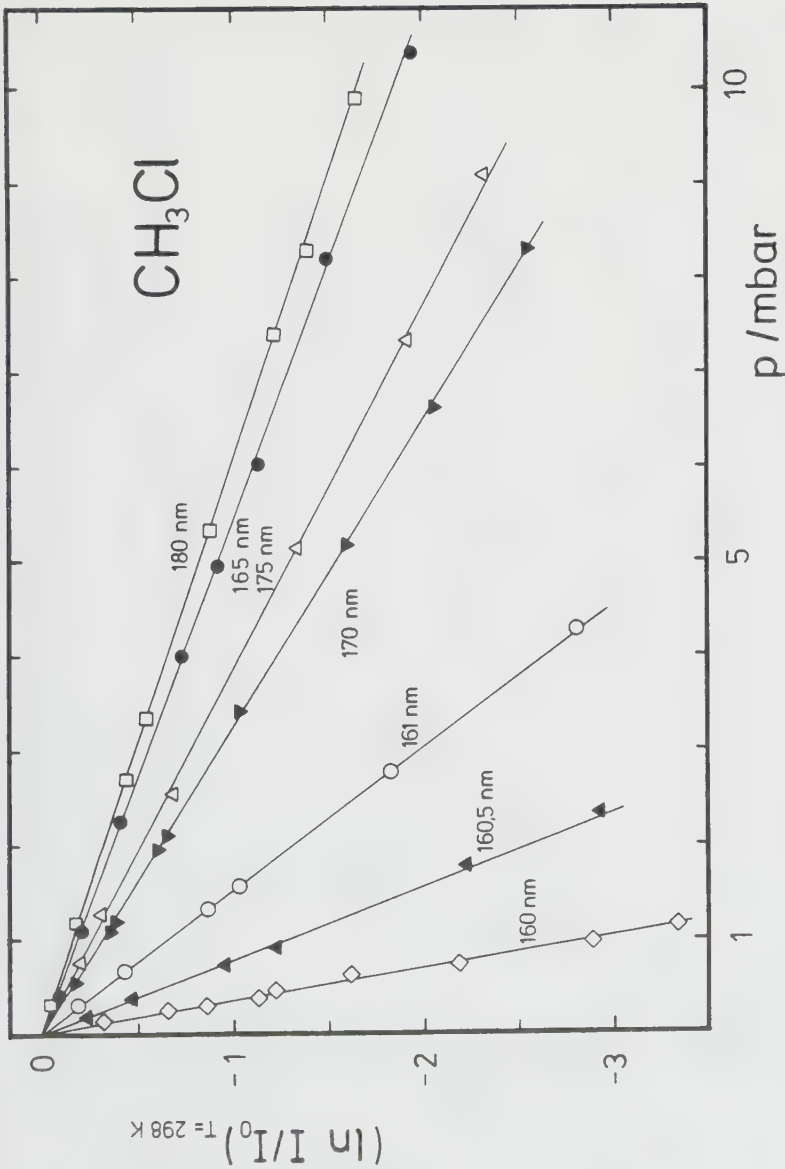


Abb. 7: Auftragungen nach dem Lambert-Beerschen Gesetz zur Bestimmung des Absorptionsquerschnittes von CH_3Cl bei verschiedenen Wellenlängen im Bereich von 160 nm bis 180 nm für Drücke $< 10 \text{ mbar}$.

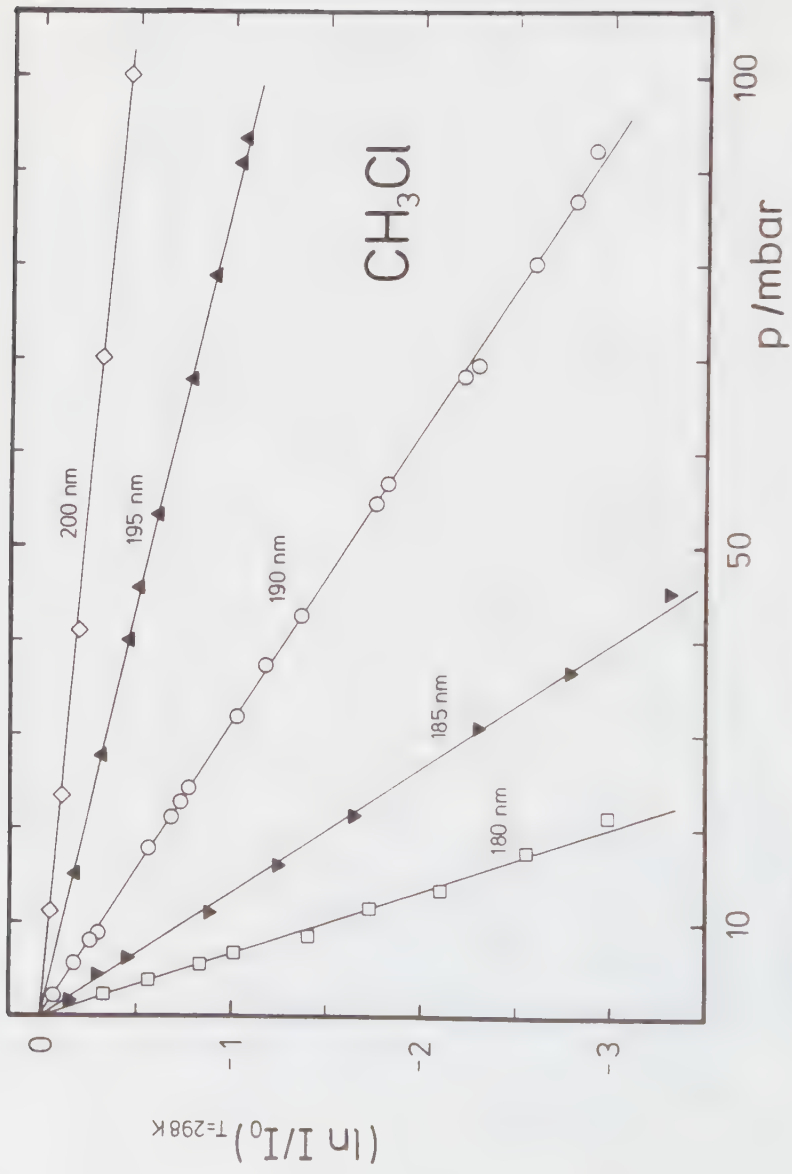


Abb. 8: Auftragungen nach dem Lambert-Beerschen Gesetz zur Bestimmung des Absorptionsquerschnittes von CH₃Cl bei verschiedenen Wellenlängen im Bereich von 180 nm bis 200 nm für Drücke < 100 mbar.

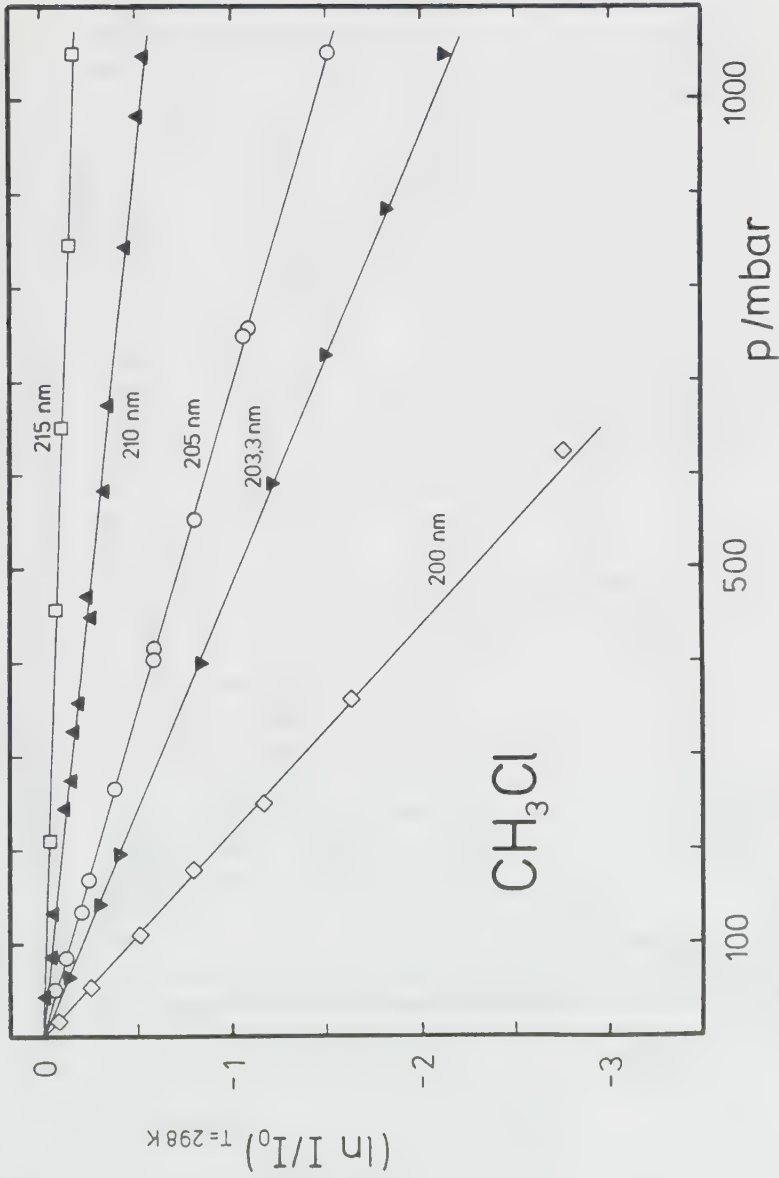


Abb. 9: Auftragungen nach dem Lambert-Beerschen Gesetz zur Bestimmung des Absorptionsquerschnittes von CH₃Cl bei verschiedenen Wellenlängen im Bereich von 200 nm bis 215 nm für Drücke bis ≈ 1000 mbar

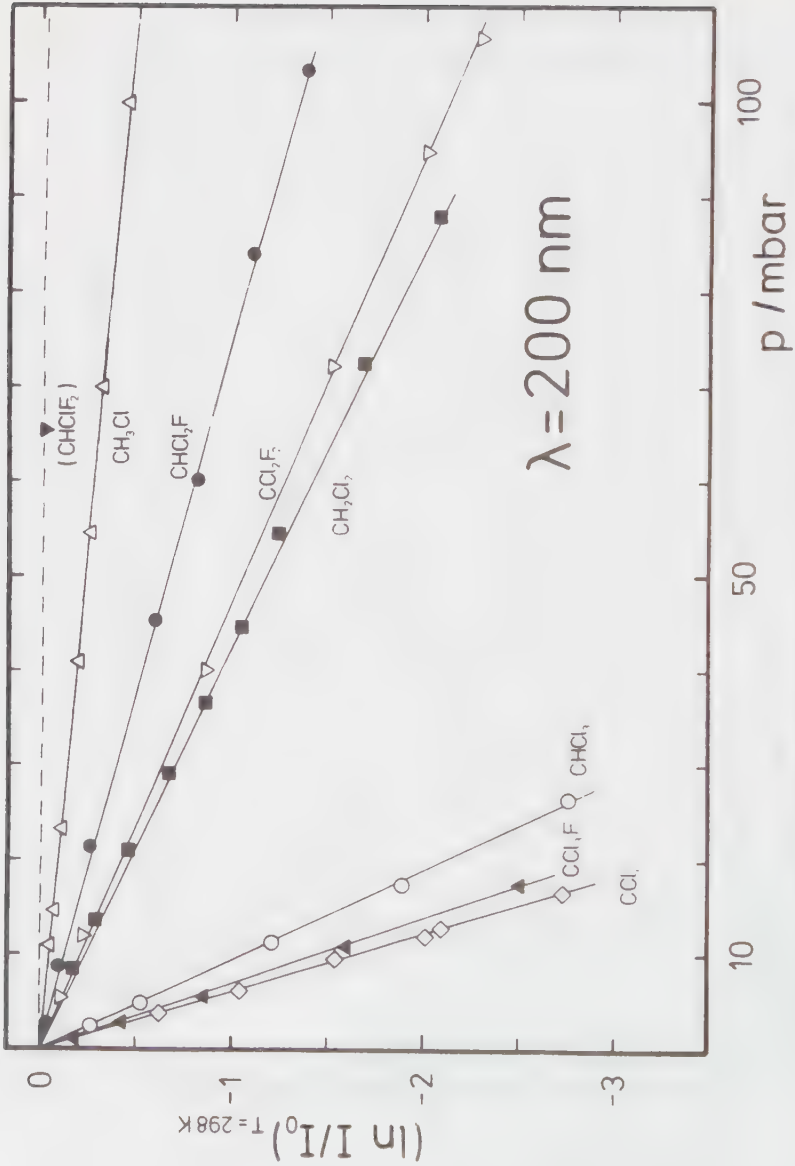


Abb. 10: Typische Auftragungen nach dem Lambert-Beerschen Gesetz zur Bestimmung des Absorptionsquerschnittes von CCl_4 , CCl_3F , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CHCl_2F , CCl_2F_2 , CH_3Cl und CHClF_2 bei $\lambda = 200 \text{ nm}$ für Drücke bis 100 mbar. CHClF_2 ist mit aufgenommen, um den Vergleich mit den übrigen Substanzen zu zeigen

Ferner wurde zur Bestimmung von $\sigma(\lambda)$ nach Gleichung (8) ideales Verhalten der jeweiligen Substanz in der Gasphase angenommen, wofür die gefundene Linearität der Auftragungen $\ln I/I_0 = f(p)$ Unterstützung bot. Eine Abschätzung, die reales Verhalten durch Einführung von Virialkoeffizienten berücksichtigt, zeigt, daß für CCl_4 , welches den größten zweiten Virialkoeffizienten $^{37)}-43)$ ($B = -1677 \text{ cm}^3$ bei $T = 298 \text{ K}$) der in dieser Arbeit untersuchten Methan-Derivate hat, bei Zimmertemperatur und 100 mbar Gesamtdruck der dadurch entstandene Fehler etwa 0,7 % beträgt.

Nicht abschätzbar sind dagegen Einflüsse auf das Ergebnis, die durch die Bildung von Dimeren bei hohen Konzentrationen entstehen können. Beobachtet wurden in der Literatur Dimere, die dann auch ein anderes Absorptionsverhalten zeigen und z.B. bei Sauerstoff als O_4 und bei Stickstoffmonoxid als N_2O_2 auftreten können⁶⁸⁾.

Die Fehler der in der vorliegenden Arbeit dargestellten Messungen sind am langwelligen und am kurzwelligen Ende der gezeigten Absorptionsspektren am größten. Das liegt einerseits daran, daß bei längeren Wellenlängen die Intensität I selbst bei dem höchsten einstellbaren Druck sehr nahe am Wert von I_0 liegt und somit dann $\ln I/I_0$ mit einem größeren Fehler behaftet ist; andererseits wird bei kürzeren Wellenlängen I_0 ziemlich klein und somit nach Abzug des Streulichtes relativ ungenau.

Typische Fehler (dreifache Standardabweichung) betragen etwa 50 % an den langwelligen Grenzen der Spektren, etwa 20 % an den kurzwelligen Grenzen und etwa 3 % in den gut meßbaren Bereichen dazwischen.

Die Ergebnisse aller Absorptionsmessungen der vorliegenden Arbeit sind in den Tab. 6-23 und in den Abb. 11-33 für die beiden Temperaturen 298 K und 208 K dargestellt. Ferner ist eine Übersicht über die Meßbereiche in verfügbaren Arbeiten anderer Autoren in den Tab. 5a-5d zusammengestellt. Für diesen Vergleich wurden in erster Linie die Arbeiten ausgewählt, die in jüngster Zeit erschienen sind und die die Absorptionsspektren quantitativ in für atmosphärische Modellrechnungen geeigneter Tabellenform (als Absorptionsquerschnitte) angeben. Soweit zu Vergleichszwecken brauchbar und aus spektroskopischen Gründen von Interesse wurde auch auf ältere Untersuchungen zurückgegriffen. Gegenüber anderen Arbeiten im Wellenlängenbereich um 200 nm ist hier versucht worden, den Meßbereich sowohl zu kürzeren als auch zu längeren Wellenlängen hin so zu erweitern, daß es möglich wird, die Spektren im Hinblick auf ihre Form zu diskutieren. In den folgenden Abschnitten werden nun zunächst die ermittelten Absorptionsquerschnitte der einzelnen Substanzen dargestellt und mit den verfügbaren Daten anderer Autoren verglichen. Für die stratosphärisch besonders bedeutsamen Verbindungen Trichlorfluormethan (CCl_3F) und Dichlordifluormethan (CCl_2F_2) ist dieser Vergleich mit den Literaturwerten auch graphisch dargestellt (Abb. 14 und 16), ferner für Tetrachlormethan (CCl_4) für Wellenlängen um 200 nm, um den Bereich zu verdeutlichen, in dem das Absorptionsmaximum und die ausgeprägte Schulter in der Absorptionskurve auftreten (Abb. 12). Im Spektrum von Methylchlorid (CH_3Cl) wird neben dem Absorptionsmaximum eine ausgeprägte Struktur sichtbar (Abb. 23), die in Abb. 24 als Ausschnitt vergrößert wiedergegeben ist. Aus der Gruppe der chlorierten Ethane wurde das Spektrum von 1,1,1-Trichlor-

Tab. 5 a: Zusammenstellung von Arbeiten über Absorptionsspektren halogenierter Methane
(bei T = 298 K)

	CCl ₄	CCl ₃ F	CCl ₂ F ₂	CClF ₃	CHCl ₃	CHCl ₂ F	CHClF ₂	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ ClF	CH ₃ Cl
Rowland und Molina ²⁾	186-226	186-226	186-216,2	-	-	-	-	-	-	-
Russell et al. ²⁵⁾	111-200	-	-	-	115-200	-	-	112-198	-	111-188
Gordus und Bernstein ⁴⁴⁾	205-250	216-235	205-218	-	212-235	205-216	-	205-222	-	-
Robbins ⁴⁵⁾ 59) u. Stolarski ⁵³⁾	174-238	174-226	174-216	-	174-226	174-222	174-202	-	-	174-220
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Vanlaethem ⁴⁶⁾	190-252	-	-	-	190-230	-	-	176-216	-	186-216
Meuree et al. ⁵⁴⁾	-	190-220	190-216	172-200	-	-	-	-	-	-
Bass und Ledford ⁵⁰⁾	-	185-230	185-220	-	-	-	-	-	-	-
Huebner et al. ⁵¹⁾	-	146-225	146-218	-	-	-	-	-	-	-

	CCl_4	CCl_3F	CCl_2F_2	CClF_3	CHCl_3	CHCl_2F	CH_2Cl_2	CH_2ClF	CH_3Cl
Doucet et al. 52)	-	120-204	120-200	122-160	-	120-200	120-165	-	120-200
Green und Wayne 53)	-	187-210	187-205	-	-	185-205	182-192	-	-
Chou et al. 58)	-	184,9- 226	184,9- 220	184,9- 203	-	-	-	-	-
Baumgärtel 59)	-	-	-	-	-	108-197	-	121-204	-
eigene Messung	160-275	158-260	159-240	160-220	160-255	158-240	158-225	160-255	160-230 158-240

* angegeben ist der untersuchte Wellenlängenbereich in nm

	$\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$	$\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$	$\text{CF}_3-\text{CClF}_2$	$\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	CH_3-CCl_3	$\text{CH}_3-\text{CClF}_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	N_2O
Rabalais et al. ⁶⁶⁾	-	-	-	-	-	-	-	120-215
eigene Messung	160-250	160-235	160-230	160-245	160-255	160-230	160-240	160-250

Tab. 5 c: Zusammenstellung von Arbeiten zur Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren halogener Methane

	CCl_4	CCl_3F	CCl_2F_2	CClF_3	CHCl_3	CHCl_2F	CHClF_2	CH_2Cl_2	CH_2ClF	CH_3Cl
Vanlaethem ⁴⁸⁾	190-252*	-	-	-	190-226	-	-	176-216	-	186-214
Meuree et al. ⁵⁴⁾	-	190-220	190-216	172-200	-	-	-	-	-	-
Currie et al. ⁴⁷⁾	250	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rebert und Ausloos ⁵⁶⁾	-	-	213,9	-	-	-	-	-	-	-
Bass und Ledford ⁵⁰⁾	-	186-230	186-220	-	-	-	-	-	-	-

	CCl_4	CCl_3F	CCl_2F_2	CClF_3	CHCl_3	CHCl_2F	CHClF_2	CH_2Cl_2	CH_2ClF	CH_3Cl
Chou et al. 57)	-	190-219	186-219	-	-	-	-	-	-	-
eigene Messung	-	158,5- 230	160-210	180-205	-	160-210	160-205	-	160-195	160 - 216,6

Tab. 5 d: Zusammenstellung von Arbeiten zur Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren einiger chlorierter Ethane und Distickstoffmonoxid

	$\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$	$\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$	$\text{CF}_3-\text{CClF}_2$	$\text{CF}_3-\text{CClF}_2$	$\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	CH_3-CCl_3	$\text{CH}_3-\text{CClF}_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	N_2O
Vanlaethem- Meuree et al. 63)	-	-	-	-	200-240	*	-	-	-
Selwyn et al. 65)	-	-	-	-	-	-	-	-	173-240
eigene Messung	160-210	160-210	160-205	160-185	-	160-205	-	160-235	

* angegeben ist der untersuchte Wellenlängenbereich in nm

ethan ($\text{CH}_3\text{-CCl}_3$) für eine vergrößerte Auftragung (Abb. 30) ausgewählt, um die Unterschiede der bisher vorliegenden Messungen zu zeigen. Verschiedene Ursachen, die nicht von allen Autoren ausdrücklich in Erwägung gezogen werden, können diese Differenzen hier wie auch bei den Spektren der anderen Substanzen bewirken. Es ist deshalb schwierig, aus dem Vergleich der Daten allein Rückschlüsse auf die Ursachen der Abweichungen zu ziehen. Neben möglichen unerkannt gebliebenen Verunreinigungen der Substanzen können sowohl Eigenschaften der Meßapparatur als auch die Art der Auswertung zu verschiedenen Ergebnissen führen. So kann z.B. das Streulicht des Monochromators, wie erwähnt, bei Wellenlängen um 200 nm eine erhebliche Rolle spielen. Störendes Licht kann ferner durch fluoreszierende optische Materialien auftreten. Fehler in der Bestimmung der Konzentration und des effektiven Lichtweges (z.B. bei Spiegelanordnungen) wirken sich ebenfalls unmittelbar auf die Größe des Absorptionsquerschnittes aus. Wenn eine andere Art der Auswertung als die graphische Methode gewählt wird, mit der Punkt für Punkt einzeln bestimmt wird, ist die Frage nach der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes und nach der Art der Mittelwertbildung wesentlich.

Bei sehr niedrigen Absorptionsquerschnitten ($\sigma < 10^{-24} \text{ cm}^2$) kann Rayleigh-Streuung von Bedeutung sein (s. Kap. 10).

5.2 Vergleich der Absorptionsspektren mit Angaben aus der Literatur

5.2.1 Tetrachlormethan (CCl_4)

Das Absorptionsspektrum von CCl_4 wurde im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 275 nm untersucht ^{21) 22)}. Die dabei erhaltenen Absorptionsquerschnitte sind in Tab. 6 zusammengestellt und in Abb. 11 als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Wegen des niedrigen Dampfdruckes, der 0,31 mbar bei $T = 208 \text{ K}$ beträgt (Tab. 2), wurde die Messung nur bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Tabelle 6: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ für CCl_4 bei
 $T = 298 \text{ K}$

λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$	λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$
160,0	1,80 (-18)*	192,5	9,28 (-19)
162,0	3,05 (-18)	195,0	7,77 (-19)
162,5	4,06 (-18)	197,5	6,79 (-19)
163,3	4,06 (-18)	200,0	6,69 (-19)
165,0	4,49 (-18)	202,5	6,54 (-19)
167,5	6,03 (-18)	205,0	6,22 (-19)
170,0	6,46 (-18)	207,5	5,51 (-19)
172,0	8,73 (-18)	210,0	4,99 (-19)
172,5	8,40 (-18)	212,5	4,06 (-19)
174,0	9,33 (-18)	215,0	3,32 (-19)
175,0	9,91 (-18)	217,5	2,42 (-19)
176,0	1,01 (-17)	220,0	1,85 (-19)
177,5	9,98 (-18)	225,0	8,80 (-20)
180,0	8,92 (-18)	230,0	4,18 (-20)
182,0	6,78 (-18)	235,0	1,81 (-20)
182,5	6,11 (-18)	240,0	7,88 (-21)
184,0	4,91 (-18)	245,0	3,18 (-21)
185,0	4,23 (-18)	250,0	1,78 (-21)
186,0	3,17 (-18)	255,0	6,61 (-22)
187,5	2,44 (-18)	260,0	2,53 (-22)
188,0	2,16 (-18)	265,0	1,26 (-22)
190,0	1,44 (-18)	270,0	6,10 (-23)
191,0	1,20 (-18)	275,0	2,39 (-23)

*die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

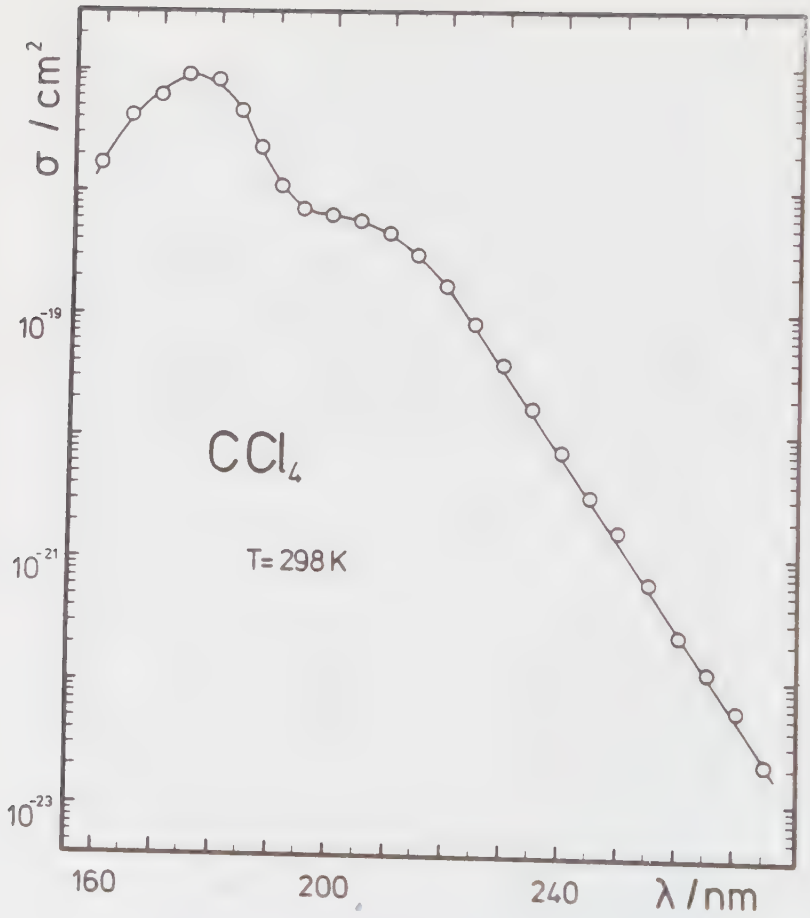


Abb. 11: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ von Tetrachlormethan (CCl_4) bei $T = 298 \text{ K}$

Zum Vergleich mit den in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Absorptionsquerschnitten können etliche Arbeiten herangezogen werden. Qualitativ wird für den hier untersuchten Wellenlängenbereich derselbe Verlauf der Absorptionskurve von Russell et al.²⁵⁾ gefunden, die das UV-Spektrum von CCl_4 aus spektroskopischen Gründen im Bereich von 110 nm bis 200 nm untersucht haben. Sehr gute Übereinstimmung besteht mit den Werten von Gordus und Bernstein⁴⁴⁾ im Wellenlängenbereich zwischen 205 nm und 250 nm sowie mit denen von Rowland und Molina²⁾, die Absorptionsquerschnitte von 186 nm bis 226 nm angeben. Ferner wird gute Übereinstimmung mit den Absorptionsquerschnitten von Robbins⁴⁵⁾ im Bereich von 174 nm bis 238 nm gefunden, während die neuerdings von Vanlaethem-Meuree et al.⁴⁶⁾ bei $T = 296$ K gemessenen Daten im Bereich von 190 nm bis 252 nm etwas unter den hier gemessenen liegen. Zusätzlich werden von ihnen auch Absorptionsquerschnitte für $T = 279$ K angegeben und ein Temperatureffekt erst für Wellenlängen > 222 nm gefunden (Abb. 36). Aus der Arbeit von Currie et al.⁴⁷⁾, die die Photolyse von Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Cyclohexan bei 250 nm (± 5 nm) untersucht haben, läßt sich für $T = 298$ K ein Wert entnehmen ($\sigma = 1,07 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$), der im Vergleich zu dem hier erhaltenen Wert etwa 40 % kleiner ist.

Rebbert und Ausloos⁴⁸⁾ erhalten aus Photolysemessungen eine Abschätzung des Absorptionsquerschnittes von CCl_4 für $\lambda = 313,3$ nm ($\sigma = 3,7 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$). Wird die hier gefundene Absorptionskurve, wie in Kapitel 6 gezeigt, entsprechend Gleichung (41) zu dieser Wellenlänge extrapoliert, dann wird ein nur wenig größerer Wert erhalten ($\sigma = 3,81 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$).

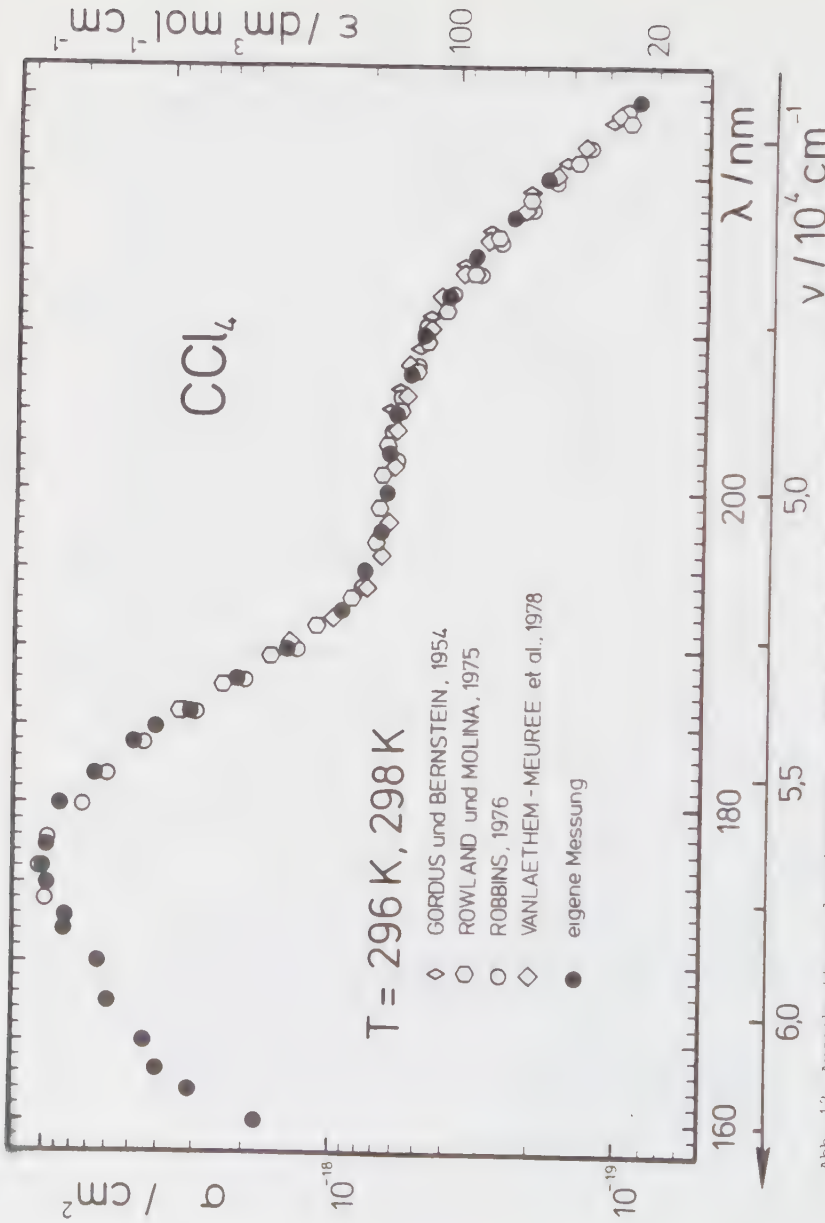


Abb. 12: Ausschnitt aus dem Absorptionsspektrum von Tetrachlormethan (CCl_4) bei Raumtemperatur für den Wellenlängenbereich von 160 nm bis 220 nm. Zum Vergleich sind Absorptionsspektren aus Arbeiten anderer Autoren mit eingezeichnet. Auf der Ordinate ist am rechten Rand der Abbildung der dekadische Absorptionskoeffizient ϵ und unterhalb der Abszisse die den Wellenlängen entsprechende Energieskala (Wellenzahlen) dargestellt.

Aus dem in flüssiger Phase von Hampel ⁴⁹⁾ gemessenen Spektrum lassen sich Absorptionsquerschnitte im Wellenlängenbereich von 263 nm bis 283 nm entnehmen, die jedoch alle etwa doppelt so groß wie die hier in der Gasphase gemessenen sind.

In Abb. 12 sind die verfügbaren Absorptionsquerschnitte von CCl_4 bei Zimmertemperatur im Bereich um 200 nm zusammengetragen. Das Maximum bei 175 nm und die Schulter in der Absorptionskurve bei 205 nm sind deutlich zu erkennen. Zusätzlich sind auf der Ordinate der Absorptionskoeffizient ϵ in der Einheit $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ aufgetragen, um dessen Größe im Vergleich zum Absorptionsquerschnitt σ zu verdeutlichen und auf der Abszisse die den Wellenlängen entsprechenden Energieeinheiten (hier: Wellenzahlen) ν (in cm^{-1}).

5.2.2. Trichlorfluormethan (CCl_3F)

Tab. 7 zeigt für den Bereich von 158 nm bis 260 nm die bei Zimmertemperatur und von 158,5 nm bis 230 nm die bei $T = 208 \text{ K}$ bestimmten Absorptionsquerschnitte ¹⁹⁾⁻²²⁾. In Abb. 13 sind diese Werte als Funktion der Wellenlänge aufgetragen.

Die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit denen von Bass und Ledford ⁵⁰⁾ im Wellenlängenbereich von 185 nm bis 230 nm und mit denen von Rowland und Molina ²⁾ (s.a. Chou et al. ^{57) 58)}) im Bereich von 186 nm bis 226 nm. Ferner stimmen die Daten bei $T = 298 \text{ K}$ gut mit den von Huebner et al. ⁵¹⁾ für Wellenlängen $\lambda > 160 \text{ nm}$ angegebenen überein, die aus Elektronenstoß-Messungen als sog. scheinbare Photoabsorptionsquerschnitte errechnet wurden.

Tabelle 7: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ für CCl_3F

λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$
	T = 298 K	T = 208 K
158,0	2,77 (-18)*	
158,5	3,34 (-18)	3,33 (-18)
159,0	3,14 (-18)	
160,0	3,86 (-18)	4,80 (-18)
162,5	4,61 (-18)	
163,3	4,86 (-18)	5,36 (-18)
164,6	4,86 (-18)	
165,0	4,06 (-18)	5,08 (-18)
167,5	4,38 (-18)	
170,0	3,16 (-18)	3,38 (-18)
172,5	3,20 (-18)	
175,0	3,11 (-18)	3,07 (-18)
177,5	2,90 (-18)	
179,0	3,02 (-18)	
180,0	2,98 (-18)	3,12 (-18)
182,5	2,65 (-18)	
185,0	2,31 (-18)	2,67 (-18)
190,0	1,73 (-18)	1,74 (-18)
195,0	9,86 (-19)	9,61 (-19)
200,0	5,99 (-19)	5,29 (-19)
205,0	3,35 (-19)	2,61 (-19)
210,0	1,56 (-19)	1,02 (-19)
214,0	7,56 (-20)	
215,0	6,51 (-20)	3,84 (-20)
220,0	2,58 (-20)	1,31 (-20)
225,0	9,34 (-21)	5,03 (-21)
230,0	3,49 (-21)	1,74 (-21)
	3,63 (-21)	
	3,47 (-21)	
235,0	1,26 (-21)	
	1,32 (-21)	
	1,31 (-21)	
240,0	4,64 (-22)	
	4,60 (-22)	
	4,86 (-22)	
	4,65 (-22)	
245,0	1,74 (-22)	
	1,73 (-22)	
250,0	5,30 (-23)	
	7,99 (-23)	
	6,55 (-23)	
255,0	3,09 (-23)	
	2,64 (-23)	
260,0	1,50 (-23)	
	1,82 (-23)	
	1,10 (-23)	

* die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

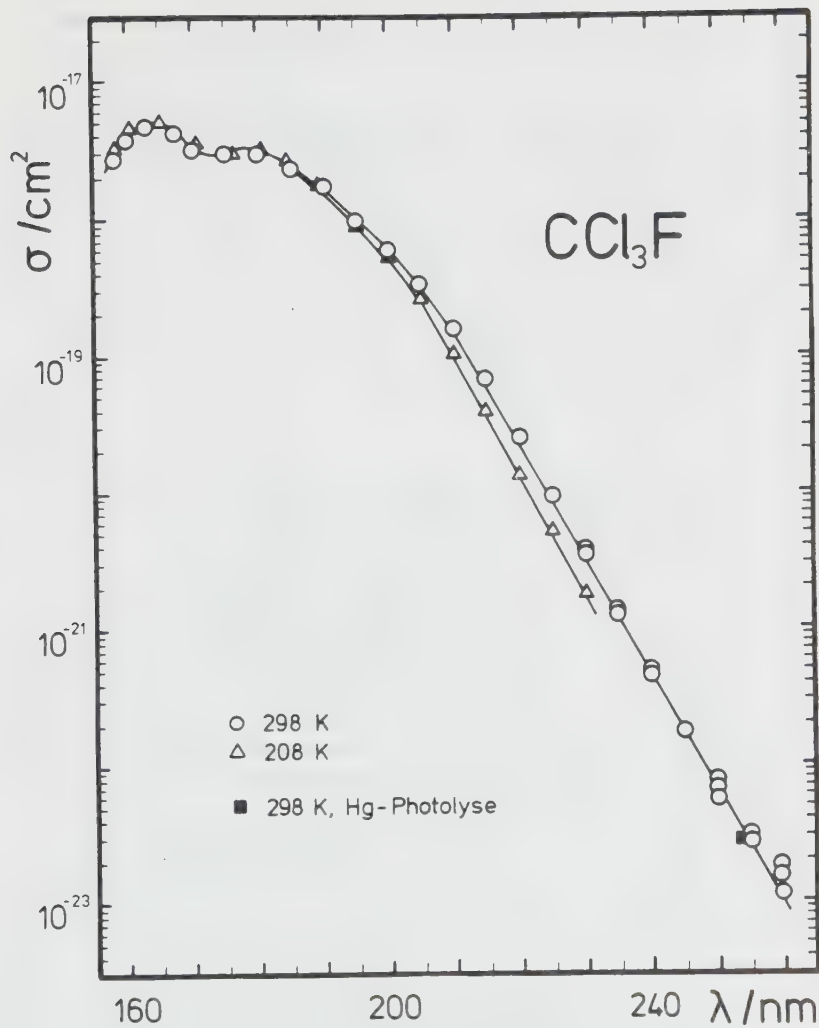


Abb. 13: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ von Trichlorfluormethan (CCl_3F) bei $T = 298$ K und $T = 208$ K

Die sich für Wellenlängen $\lambda < 200$ nm andeutende Struktur stimmt qualitativ mit der von Doucet et al.⁵²⁾ wiedergegebenen überein. Zum Vergleich dienen weiterhin Absorptionsquerschnitte von Robbins und Stolarski⁵³⁾, die das Absorptionsverhalten von CCl_3F im Wellenlängenbereich von 174 nm bis 226 nm untersucht haben. Diese Werte stimmen gut mit den hier angegebenen überein, ebenso auch die Absorptionsquerschnitte, die Vanlaethem-Meuree et al.⁵⁴⁾ für Wellenlängen zwischen 190 nm und 220 nm angeben. Die von Green und Wayne⁵⁵⁾ ermittelten Werte sind jedoch erheblich niedriger für $\lambda < 190$ nm und größer für Wellenlängen bis 204 nm.

Besonders untersucht wurde in der vorliegenden Arbeit das Absorptionsverhalten von CCl_3F bei längeren Wellenlängen ($\lambda > 230$ nm), weil die hier zunächst gefundene relativ starke Absorption^{19) 20)} möglicherweise doch noch im Bereich der Troposphäre zu einem erhöhten Abbau durch Photodissoziation hätte beitragen können. Die in Tab. 7 für den Bereich von 230 nm bis 260 nm angegebenen Werte wurden mit besonders reinen Gasproben und mit dem 1 m langen Absorptionsgefäß wiederholt. Zusätzlich konnte für $\lambda = 253,7$ nm durch Photolyseexperimente ein Absorptionsquerschnitt relativ zum Wert für CCl_4 erhalten werden ($\sigma = 2,8 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$). Das Meßverfahren ist in Kapitel 11 näher beschrieben.

Alle diese Versuche zeigen, daß die langwellige Flanke des Absorptionsspektrums von CCl_3F in der logarithmischen Darstellung tatsächlich linear ausläuft. Die Abweichung vom exponentiellen Verhalten bei längeren Wellenlängen zu größeren Absorptionsquerschnitten konnte nicht bestätigt werden. CCl_3F zeigt damit ein ähnliches Verhalten wie die übrigen

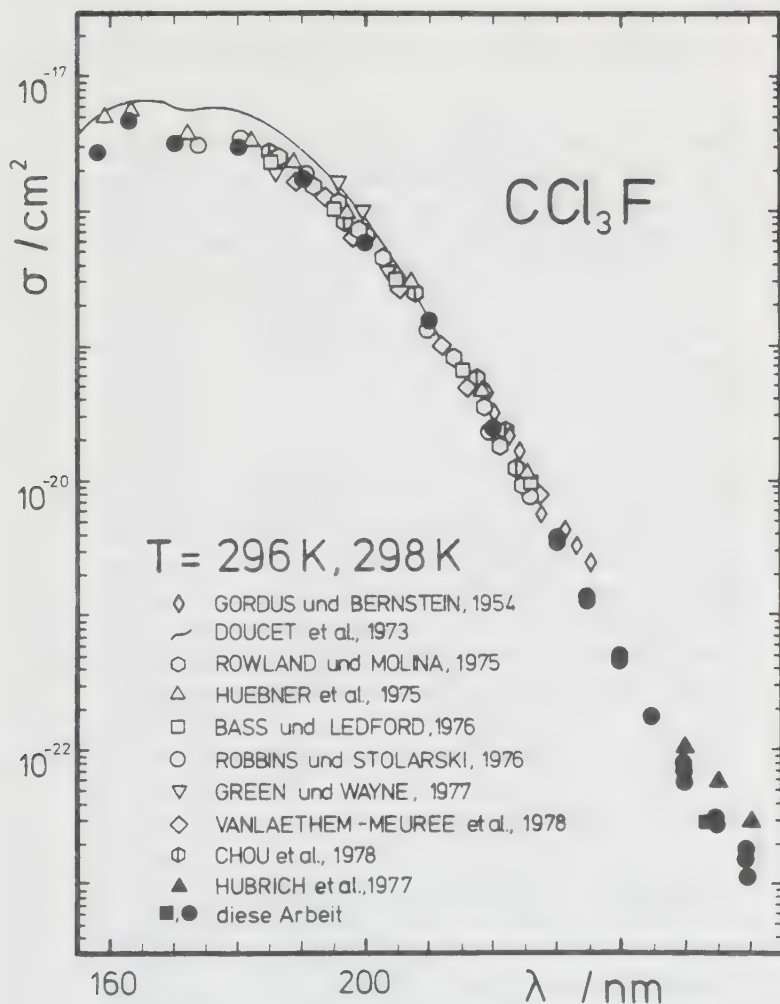


Abb. 14: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ von Trichlorfluormethan (CCl_3F) bei $T = 298 \text{ K}$ und Wellenlängen von 160 nm bis 260 nm im Vergleich mit Literaturwerten

Substanzen aus der Gruppe der halogenierten Methane (Abb. 34).

Die hier geschilderten Messungen bei Zimmertemperatur sind in Abb. 14 zusammen aufgetragen. Bei verschiedenen tiefen Temperaturen wurde das Absorptionsspektrum von CCl_3F gemessen von Chou et al.⁵⁶⁾ im Bereich von 191,4 nm bis 218,6 nm bei $T = 252 \text{ K}$, $T = 232 \text{ K}$ und $T = 213 \text{ K}$, von Bass und Ledford⁵⁰⁾ von 185 nm bis 230 nm bei $T = 223 \text{ K}$ und von Vanlaethem-Meuree et al.⁵⁴⁾ von 190 nm bis 220 nm bei $T = 279 \text{ K}$ und $T = 255 \text{ K}$.

Die Größe des beobachteten Temperatureffekts im Wellenlängenbereich um 200 nm wird in Abb. 36 verdeutlicht. Ein Temperaturunterschied von 90 K wirkt sich demnach bei 200 nm in einer Verkleinerung des Absorptionsquerschnitts um etwa 12 % aus. Aus dieser Abbildung ist auch die qualitative Übereinstimmung mit den Daten von Bass und Ledford⁵⁰⁾, Vanlaethem-Meuree et al.⁵⁴⁾ und Chou et al.⁵⁶⁾ zu erkennen.

5.2.3 Dichlordifluormethan (CCl_2F_2)

Die Meßdaten für die beiden Temperaturen $T = 298 \text{ K}$ und $T = 208 \text{ K}$ sind für CCl_2F_2 im Wellenlängenbereich zwischen 159 nm und 240 nm in Tab. 8 angegeben^{19) 20)}. Diese Daten sind in Abb. 15 gegen die Wellenlänge aufgetragen. Obwohl die Messung bei $T = 208 \text{ K}$ nur bis 210 nm durchführbar war, ist der Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsquerschnitte in der Abbildung deutlich erkennbar, er wirkt sich bei $\lambda = 200 \text{ nm}$ für 208 K in einer Abnahme des Absorptionsquerschnittes um etwa 40 % aus (s.a. Abb. 37).

Tabelle 8: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ für CCl_2F_2

λ/nm	$c(\lambda)/\text{cm}^2$	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$
	T = 298 K	T = 208 K
159,0	5,64 (-19)*	
159,5	5,07 (-19)	
160,0	5,54 (-19)	4,89 (-19)
161,0	5,66 (-19)	
162,0	5,18 (-19)	
163,0	5,73 (-19)	
163,3	5,64 (-19)	
164,0	6,03 (-19)	
165,0	6,44 (-19)	
166,0	7,59 (-19)	
166,6	7,89 (-19)	8,11 (-19)
168,0	9,60 (-19)	
169,0	1,08 (-18)	
170,0	1,24 (-18)	1,38 (-18)
172,0	1,51 (-18)	
173,3	1,67 (-18)	
175,0	1,85 (-18)	1,99 (-18)
176,6	1,92 (-18)	
178,0	1,92 (-18)	
179,0	1,85 (-18)	
180,0	1,71 (-18)	1,95 (-18)
183,3	1,45 (-18)	
185,0	1,28 (-18)	1,40 (-18)
186,6	1,02 (-18)	
190,0	6,76 (-19)	5,52 (-19)
193,3	3,41 (-19)	
195,0	2,63 (-19)	1,77 (-19)
196,6	1,84 (-19)	
200,0	8,71 (-20)	5,23 (-20)
203,3	4,06 (-20)	
205,0	2,78 (-20)	1,24 (-20)
206,6	1,94 (-20)	
210,0	7,68 (-21)	2,93 (-21)
213,3	3,56 (-21)	
215,0	2,42 (-21)	
216,6	1,64 (-21)	
220,0	6,73 (-22)	
223,3	2,99 (-22)	
225,0	2,23 (-22)	
226,6	1,27 (-22)	
230,0	5,51 (-23)	
233,3	2,10 (-23)	
235,0	1,60 (-23)	
236,6	9,91 (-24)	
238,0	5,85 (-24)	
240,0	2,89 (-24)	

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

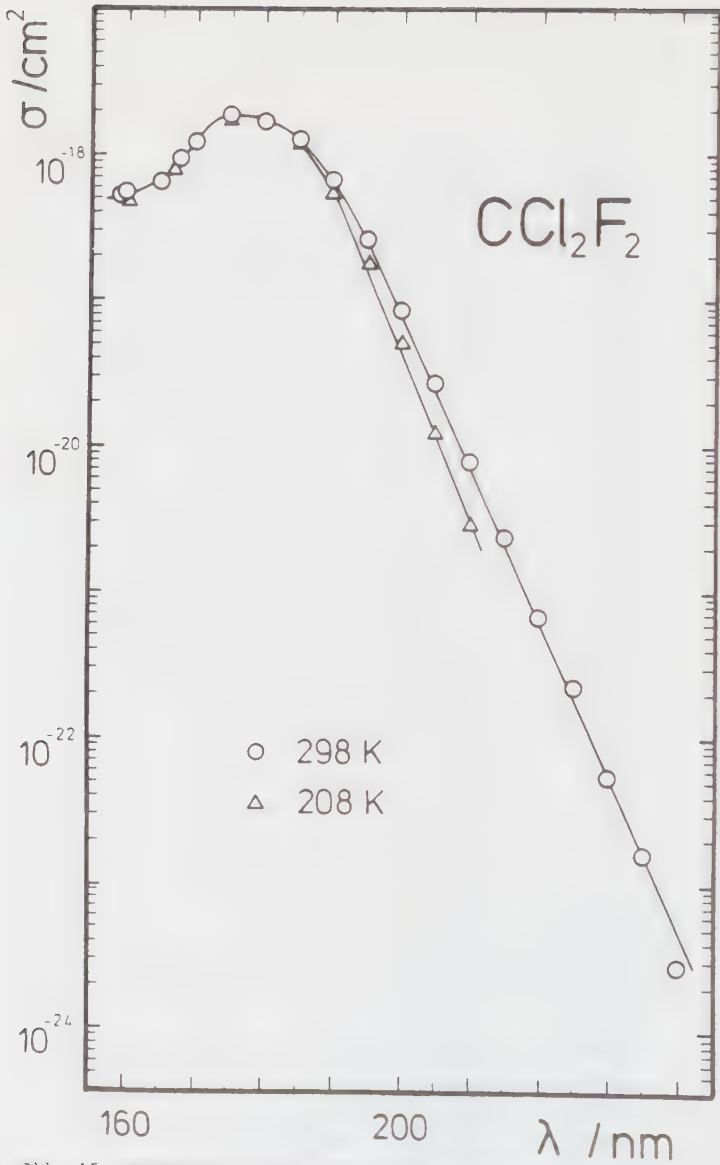


Abb. 15: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ von Dichlordifluormethan (CCl₂F₂) bei T = 298 K und T = 208 K

Eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Absorptionsspektrum von Bass und Ledford⁵⁰⁾, die Meßwerte bei $T = 296 \text{ K}$ und $T = 223 \text{ K}$ angeben, wird zwischen 185 nm und 220 nm gefunden. Ebenso stimmen die von Rowland und Molina²⁾ im Bereich zwischen 186 nm und 216 nm angegebenen Absorptionsquerschnitte mit den hier gemessenen gut überein. Chou et al.^{57) 58)} haben im Bereich von $193,2 \text{ nm}$ bis $218,6 \text{ nm}$ auch bei verschiedenen Temperaturen zwischen 257 K und 212 K gemessen. Gute Übereinstimmung besteht auch mit den Werten von Robbins und Stolarski⁵³⁾ im Bereich von 174 nm bis 216 nm . Huebner et al.⁵¹⁾ geben für CCl_2F_2 im Wellenlängenbereich zwischen 148 nm und 218 nm sog. scheinbare Photoabsorptionsquerschnitte an, die sie aus Ergebnissen ihrer Elektronenstoß-Experimente ermittelt haben. Diese Daten stimmen mit denen dieser Arbeit gut überein, während dies vom Verlauf der Absorptionskurve von Doucet et al.⁵²⁾ nur qualitativ gesagt werden kann.

Keine gute Übereinstimmung wird mit den Absorptionsquerschnitten von Green und Wayne⁵⁵⁾ gefunden, die im Bereich von 181 nm bis 201 nm gemessen haben. Dagegen wird gute Übereinstimmung mit den Werten von Vanlaethem-Meuree et al.⁵⁴⁾ gefunden, die das Absorptionsspektrum von CCl_2F_2 neuerdings bei den Temperaturen $T = 296 \text{ K}$, $T = 279 \text{ K}$ und $T = 255 \text{ K}$ untersucht haben.

Aus Photolyseuntersuchungen bei $\lambda = 213,3 \text{ nm}$ erhalten Rebbert und Ausloos⁵⁶⁾ temperaturabhängige Absorptionsquerschnitte ($234 \text{ K} < T < 442 \text{ K}$). Ihr Zimmertemperaturwert ist etwa 25% kleiner als der hier erhaltene. Zum Vergleich sind die Absorptionsmessungen bei Zimmertemperatur in Abb. 16 zusammen aufgetragen.

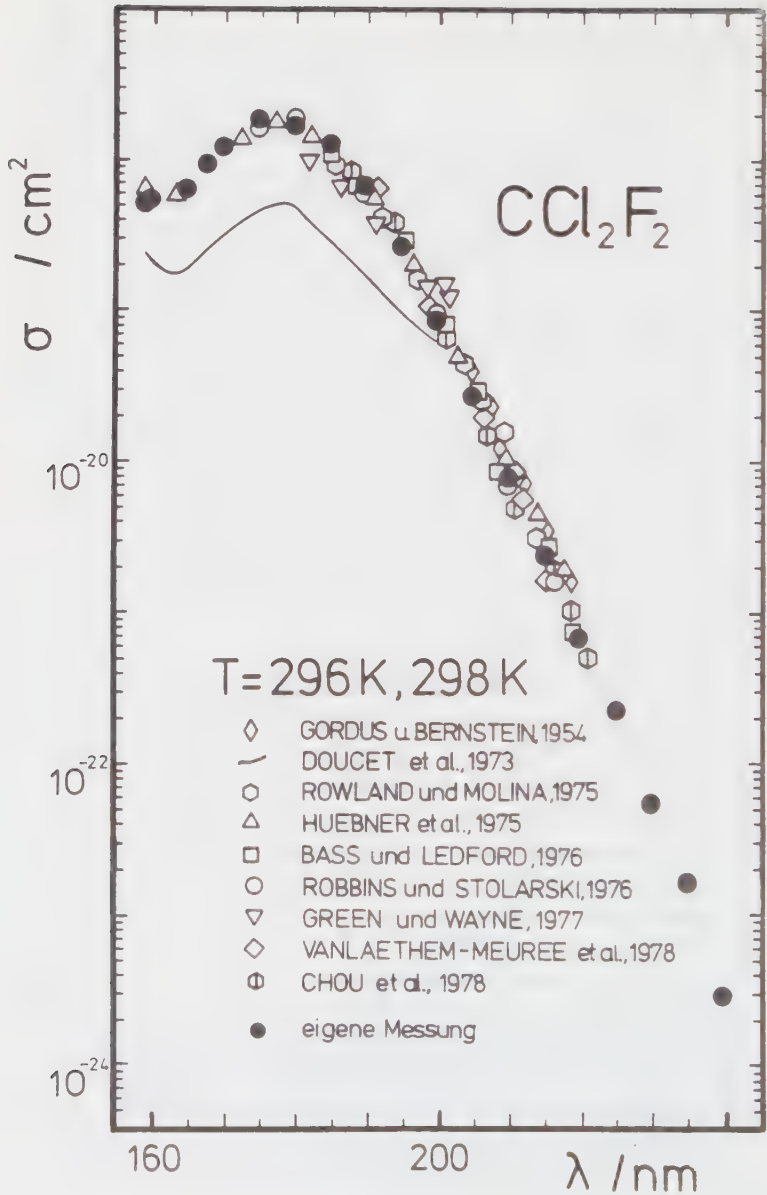


Abb. 16: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ von Dichlordifluormethan (CCl_2F_2) bei $T = 298 \text{ K}$ und Wellenlängen von 160 nm bis 240 nm im Vergleich mit Literaturwerten

5.2.4 Chlortrifluormethan (CClF_3)

Das Absorptionsspektrum von CClF_3 wurde bei $T = 298 \text{ K}$ im Wellenlängenbereich zwischen 160 nm und 220 nm untersucht ^{21) 22)}. Bei $T = 208 \text{ K}$ wurden Absorptionsquerschnitte im Bereich von 160 nm bis 205 nm ermittelt ^{21) 22)}. Alle erhaltenen Daten sind in Tab. 9 zusammengefaßt und in Abb. 17 dargestellt. Ein Temperatureffekt ist erkennbar und wird in Kap. 7 (Abb. 38) näher diskutiert.

In der Literatur sind über die Lichtabsorption von CClF_3 im UV-Bereich nur wenige Angaben zu erhalten. Aus dem Spektrum von Doucet et al. ⁵²⁾, die den Bereich von 125 nm bis 165 nm untersucht haben, können Absorptionsquerschnitte abgeschätzt werden. Diese Werte sind im Bereich um 160 nm größer als in dieser Arbeit. Gute Übereinstimmung wird mit den Daten von Chou et al. ⁵⁸⁾ im Bereich von 185 nm bis 203 nm gefunden, ebenso mit den Absorptionsquerschnitten von Vanlaethem-Meuree et al. ⁵⁴⁾, die das Spektrum von CClF_3 bei $T = 296 \text{ K}$ im Wellenlängenbereich von 172 nm bis 200 nm untersucht haben. Für $T = 255 \text{ K}$ haben sie jedoch im Rahmen ihrer experimentellen Genauigkeit keinen Temperatureinfluß feststellen können, was möglicherweise auf den gegenüber der vorliegenden Arbeit kleineren Temperaturunterschied von 41 K zurückzuführen ist.

Tabelle 9: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ für CClF_3

λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$
	T = 298 K	T = 208 K
160,0	2,65 (-20)*	2,54 (-20)
165,0	1,98 (-20)	1,73 (-20)
170,0	1,65 (-20)	1,35 (-20)
175,0	8,93 (-21)	7,49 (-21)
180,0	4,88 (-21)	4,10 (-21)
185,0	2,84 (-21)	2,04 (-21)
190,0	1,36 (-21)	9,95 (-22)
195,0	5,59 (-22)	3,44 (-22)
200,0	1,38 (-22)	1,12 (-22)
205,0	8,20 (-23)	2,12 (-23)
210,0	1,72 (-23)	
215,0	5,21 (-24)	
220,0	1,92 (-24)	

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

5.2.5 Trichlormethan (CHCl_3)

Das Absorptionsspektrum von CHCl_3 wurde im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 255 nm bei Zimmertemperatur gemessen^{21) 22)}. Die erhaltenen Daten sind in Tab. 10 aufgeführt und in Abb. 16 graphisch dargestellt. Zusätzlich wurde durch Photolyseexperimente ein Absorptionsquerschnitt bei $\lambda = 253,7$ nm erhalten ($\sigma = 3,5 \times 10^{-23}$). Das Meßverfahren ist in Kap. 11 näher beschrieben. Auch dieser Wert ist in Abb. 18 eingezeichnet.

Beschrieben wurde das UV-Absorptionsspektrum des CHCl_3 von Russell et al.²⁵⁾ für den Wellenlängenbereich zwischen 110 und 200 nm. Soweit es möglich ist, Werte ihrer Abbildung aus dem Bereich um 170 nm zu entnehmen und mit denen dieser Arbeit zu vergleichen, ist die Übereinstimmung gut, qualitativ wird in dieser Arbeit derselbe Verlauf gefunden.

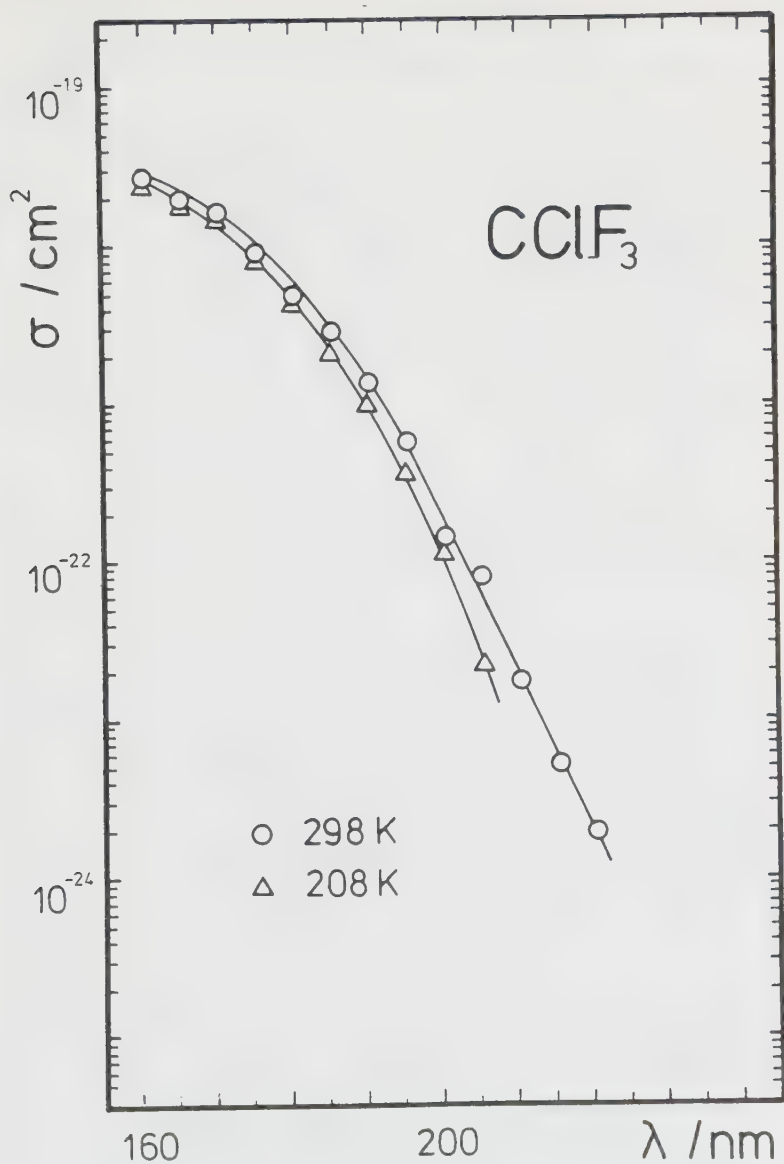


Abb. 17: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ von
Chlortrifluormethan (CClF₃) bei
T = 298 K und T = 208 K

Tabelle 10: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ für CHCl_3 bei

T = 298 K

λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$	λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$
160,0	5,12 (-18)*	195,0	7,21 (-19)
162,5	4,62 (-18)	200,0	4,40 (-19)
163,3	4,50 (-18)	205,0	2,43 (-19)
165,0	3,67 (-18)	210,0	1,05 (-19)
167,5	3,41 (-18)	215,0	4,29 (-20)
170,0	3,32 (-18)	220,0	1,70 (-20)
172,5	3,50 (-18)	225,0	6,20 (-21)
175,0	3,67 (-18)	230,0	2,40 (-21)
177,5	3,80 (-18)	235,0	9,37 (-22)
180,0	3,56 (-18)	240,0	3,83 (-22)
182,5	2,90 (-18)	245,0	1,58 (-22)
185,0	2,26 (-18)	250,0	6,48 (-23)
187,5	1,51 (-18)	255,0	2,02 (-23)**
190,0	1,14 (-18)		

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

**Wert korrigiert bzgl. Rayleigh-Streuung

Sehr gute Übereinstimmung besteht mit den Daten von Gordus und Bernstein⁴⁴⁾ im Wellenlängenbereich zwischen 212 nm und 235 nm, ferner mit den Absorptionsquerschnitten von Robbins⁴⁵⁾ im Bereich von 180 nm bis 226 nm, während für Wellenlängen < 180 nm hier niedrigere Werte erhalten werden, und auch mit den Daten von Vanlaethem-Meuree et al.⁴⁶⁾ im Bereich von 190 nm bis 230 nm. Einen Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsquerschnitte stellen Vanlaethem-Meuree et al.⁴⁶⁾ bereits bei T = 279 K im Bereich von 204 nm bis 226 nm fest (s.a.: Abb. 36). Zum Vergleich mit den Messungen bei Zimmertemperatur kann auch das Flüssigkeitsspektrum des CHCl_3 herangezogen werden. Die durch Umrechnung aus dem von Hampel⁴⁹⁾ angegebenen Transmissionsspektrum im Wellenlängenbereich von 248 nm bis 280 nm erhaltenen Absorptionsquerschnitte sind durchschnittlich etwa 50 % größer als die hier ermittelten bzw. extrapolierten Werte.

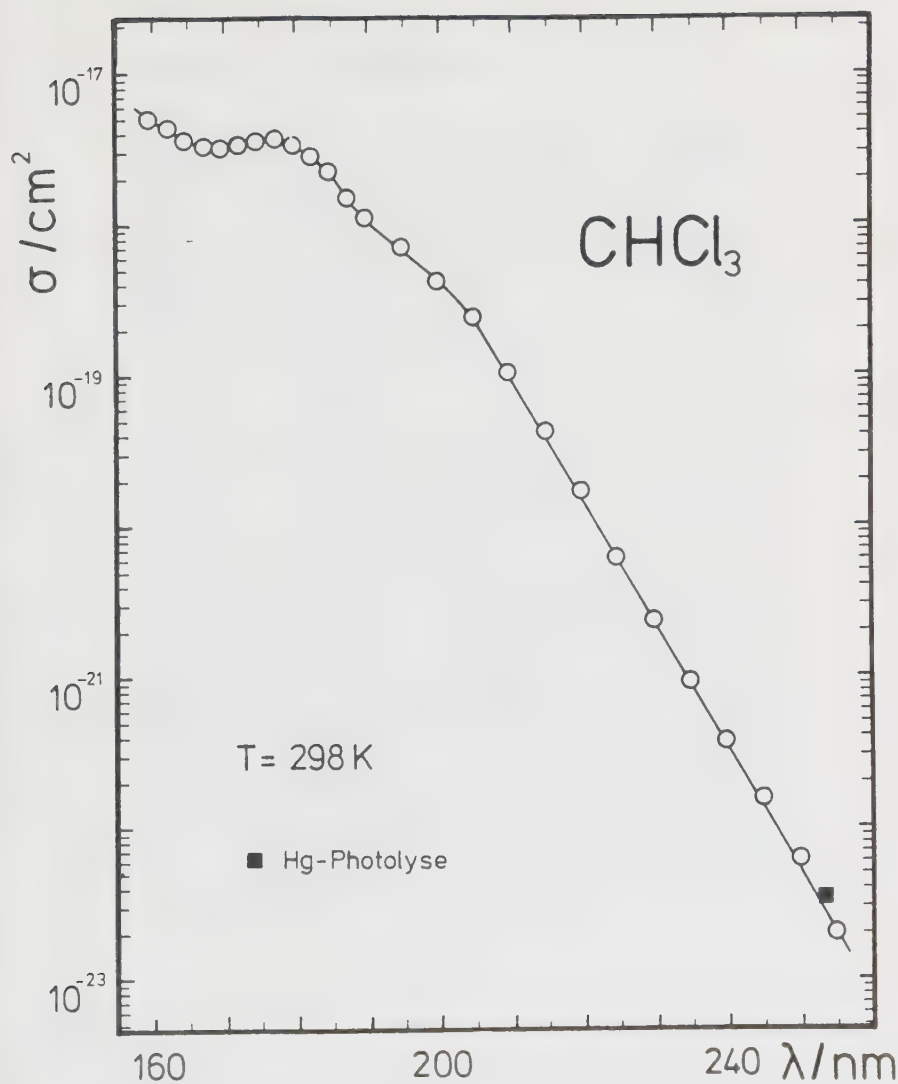


Abb. 18: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ von
Trichlormethan (CHCl₃) bei T = 298 K

5.2.6 Dichlorfluormethan (CHCl_2F)

Für CHCl_2F wurden Absorptionsquerschnitte bei Zimmertemperatur im Wellenlängenbereich von 158 nm bis 240 nm bestimmt. Bei tiefer Temperatur ($T = 208 \text{ K}$) konnten Werte im Bereich von 160 nm bis 210 nm erhalten werden^{19) 20)}. Alle Meßwerte sind in Tab. 11 und Abb. 19 dargestellt. Ein Temperatureffekt, der sich zu langen Wellenlängen hin verstärkt, ist feststellbar (s.a. Abb. 37).

Zum qualitativen Vergleich können Daten von Doucet et al.⁵²⁾ dienen, aus deren Abbildung sich jedoch durchweg höhere Absorptionsquerschnitte ergeben. In seinem Verlauf stimmt dieses Spektrum jedoch mit dem Ergebnis der vorliegenden Arbeit überein. Gute Übereinstimmung wird dagegen mit den Daten von Gordus und Bernstein⁴⁴⁾ gefunden, die das Spektrum von CHCl_2F im Bereich von 204 nm bis 215 nm untersucht haben. Neuerdings wurde das Absorptionsspektrum von CHCl_2F auch von Robbins und Stolarski⁵³⁾ im Wellenlängenbereich von 174 nm bis 244 nm untersucht. Auch deren Meßwerte stimmen mit den hier gemessenen gut überein. Größere Abweichungen zeigen dagegen die Werte von Green und Wayne⁵⁵⁾ im Wellenlängenbereich von 185 nm bis 205 nm.

Tabelle 11: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ für CHCl_2F

λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$
	T = 298 K	T = 208 K
158,0	8,93 (-19)*	
159,0	1,58 (-18)	
159,5	1,55 (-18)	
160,0	1,63 (-18)	1,62 (-18)
160,5	1,75 (-18)	
162,5	1,84 (-18)	
163,3	1,82 (-18)	
165,0	1,80 (-18)	1,78 (-18)
166,6	1,80 (-18)	
167,5	1,80 (-18)	1,80 (-18)
170,0	1,79 (-18)	1,77 (-18)
172,0	1,76 (-18)	
174,0	1,76 (-18)	
174,5	1,76 (-18)	1,76 (-18)
175,0	1,65 (-18)	1,63 (-18)
177,5	1,55 (-18)	
180,0	1,46 (-18)	1,44 (-18)
181,0	1,42 (-18)	
182,5	1,15 (-18)	
185,0	8,93 (-19)	6,10 (-19)
190,0	4,34 (-19)	2,29 (-19)
195,0	1,65 (-19)	5,47 (-20)
200,0	5,50 (-20)	2,17 (-20)
205,0	2,45 (-20)	8,91 (-21)
210,0	5,76 (-21)	1,18 (-21)
215,0	1,85 (-21)	
220,0	6,93 (-22)	
225,0	1,52 (-22)	
230,0	7,47 (-23)	
235,0	1,24 (-23)	
240,0	4,80 (-24)	

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

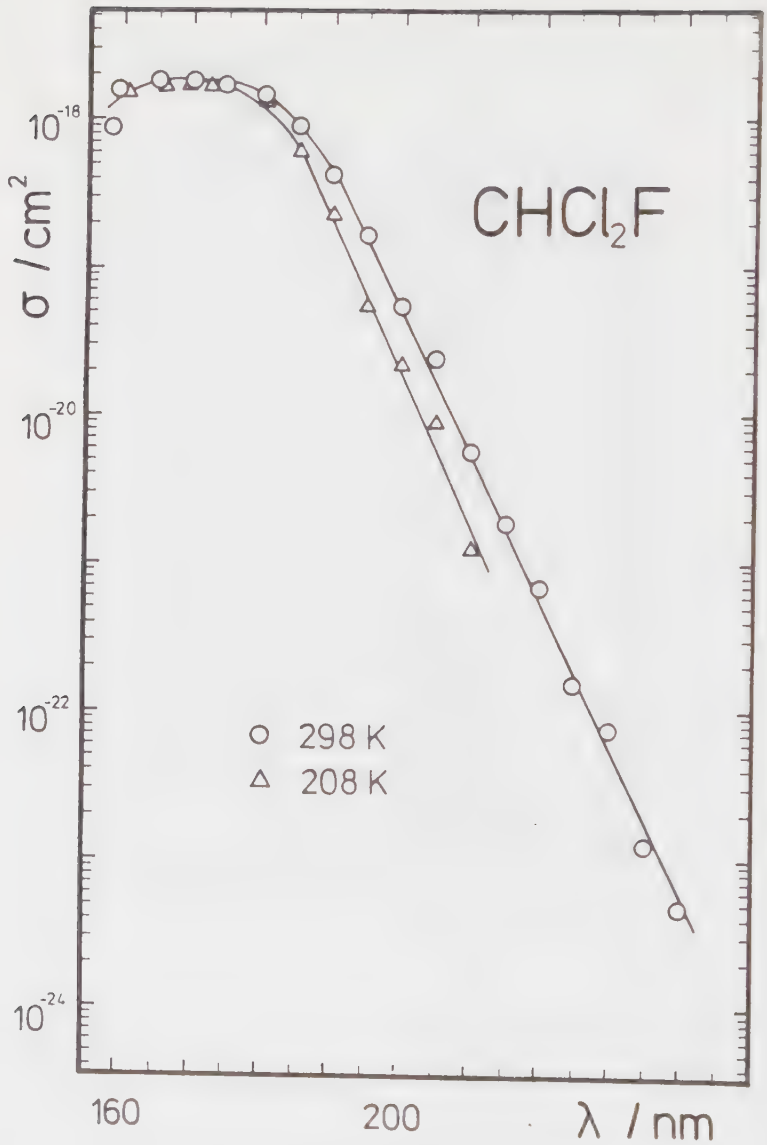


Abb. 19: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ von
Dichlorfluormethan (CHCl₂F) bei
T = 298 K und T = 208 K

5.2.7 Chlordifluormethan (CHClF_2)

Tab. 12 und Abb. 20 fassen die Ergebnisse der Absorptionsmessungen von CHClF_2 zusammen, die für Wellenlängen zwischen 158 nm und 225 nm bei den Temperaturen $T = 298 \text{ K}$ und $T = 208 \text{ K}$ durchgeführt wurden ^{19) 20)}. Zu langen Wellenlängen hin ist ein Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsquerschnitte erkennbar (s.a. Abb. 38). Zum Vergleich mit den hier erhaltenen Werten steht ein Absorptionsspektrum von Doucet et al. ⁵²⁾ für Wellenlängen unterhalb von 170 nm zur Verfügung, an das sich der Verlauf des hier erhaltenen Spektrums qualitativ anschließt. Mit den Absorptionsquerschnitten, die Robbins und Stolarski ⁵³⁾ im Bereich von 174 nm bis 202 nm gemessen haben, wird gute Übereinstimmung gefunden.

Baumgärtel ⁵⁹⁾ hat das Absorptionsspektrum von CHClF_2 im Bereich von 107,8 nm bis 190 nm untersucht. Für Wellenlängen $\lambda > 160 \text{ nm}$ sind die Werte, die aus seiner Abbildung erhalten wurden, etwa 50 % niedriger als die hier gemessenen.

5.2.8 Dichlormethan (CH_2Cl_2)

Das Absorptionsspektrum von CH_2Cl_2 wurde bei Zimmertemperatur im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 255 nm gemessen ^{21) 22)}. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 13 und Abb. 21 wiedergegeben. Qualitativ entspricht der gefundene Verlauf der Absorptionskurve dem Ergebnis von Russell et al. ²⁵⁾, die das Absorptionsspektrum von CH_2Cl_2 im Bereich von 110 nm bis 200 nm untersucht haben.

Tabelle 12: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ für CHClF_2

λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$
	T = 298 K	T = 208 K
158,0	1,39 (-18)*	
160,0	5,51 (-19)	5,55 (-19)
163,3	3,64 (-19)	
164,0	4,58 (-19)	
165,0	3,12 (-19)	3,07 (-19)
166,6	2,43 (-19)	
168,0	1,82 (-19)	
170,0	1,29 (-19)	1,17 (-19)
172,0	9,79 (-20)	
173,3	7,40 (-20)	
174,0	6,40 (-20)	
175,0	5,46 (-20)	3,64 (-20)
176,6	3,90 (-20)	
178,0	3,01 (-20)	
180,0	2,11 (-20)	1,18 (-20)
183,3	9,16 (-21)	
185,0	7,90 (-21)	5,10 (-21)
186,6	5,19 (-21)	
190,0	2,56 (-21)	1,44 (-21)
193,3	1,29 (-21)	
195,0	1,07 (-21)	5,33 (-22)
196,6	6,92 (-22)	
200,0	3,86 (-22)	1,86 (-22)
203,3	1,76 (-22)	
205,0	1,32 (-22)	5,22 (-23)
206,6	9,21 (-23)	
210,0	5,58 (-23)	
213,3	2,30 (-23)	
215,0	1,50 (-23)	
220,0	5,01 (-24)	
225,0	2,00 (-24)	

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben
Absorptionsquerschnitte unkorrigiert bezüglich der CCl_2F_2 -Verunreinigung

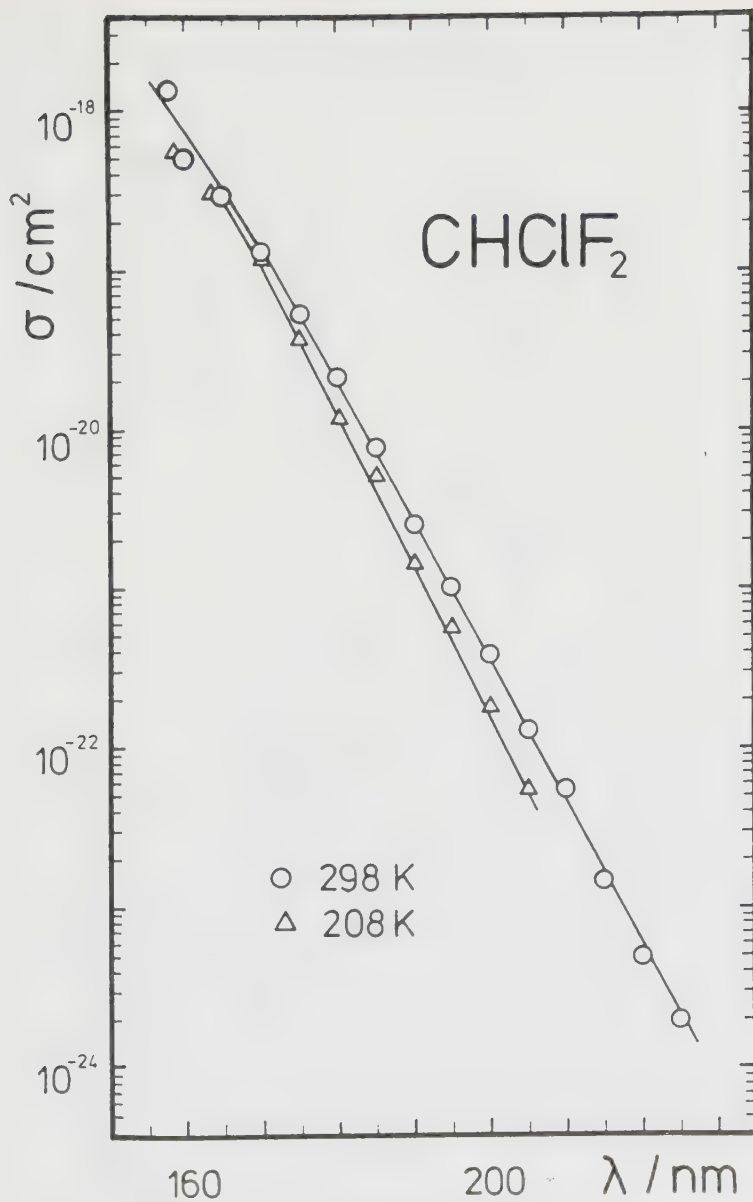


Abb. 20: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ von
Chlordifluormethan (CHClF2) bei $T = 298 \text{ K}$
und $T = 208 \text{ K}$

Tabelle 13: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ für
 CH_2Cl_2 bei $T = 298 \text{ K}$

λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$	λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$
160,0	4,81 (-18)*	195,0	2,67 (-19)
162,5	2,93 (-18)	200,0	9,76 (-20)
163,3	2,46 (-18)	205,0	3,87 (-20)
165,0	2,24 (-18)	210,0	1,62 (-20)
167,5	1,95 (-18)	215,0	6,31 (-21)
170,0	1,89 (-18)	220,0	2,27 (-21)
172,5	1,87 (-18)	225,0	7,26 (-22)
175,0	1,87 (-18)	230,0	2,65 (-22)
177,5	1,80 (-18)	235,0	1,16 (-22)
180,0	1,77 (-18)	240,0	4,72 (-23)
182,5	1,61 (-18)	245,0	2,32 (-23)
185,0	1,29 (-18)	250,0	7,86 (-24)
187,5	8,90 (-19)	255,5	2,51 (-24)**
190,0	6,44 (-19)		

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

**Wert korrigiert bzgl. Rayleigh-Streuung

Dagegen besteht auch quantitativ gute Übereinstimmung mit den Daten von Gordus und Bernstein⁴⁴⁾ im Wellenlängenbereich von 205 nm bis 222 nm und ferner mit den Absorptionsquerschnitten von Vanlaethem-Meuree et al.⁴⁶⁾, die Werte im Wellenlängenbereich von 176 nm bis 216 nm bei Zimmertemperatur und $T = 279 \text{ K}$ gemessen haben und für $\lambda > 196 \text{ nm}$ einen Einfluß der Temperatur auf die Absorption feststellen (s.a. Abb. 37). Zum Vergleich für Wellenlängen $\lambda > 230 \text{ nm}$ können umgerechnete Werte aus dem in flüssiger Phase von Hampel⁴⁹⁾ bestimmten Transmissionsspektrum herausgezogen werden, die sich dem hier gefundenen Verlauf qualitativ anschließen, jedoch im Bereich um 250 nm bis etwa 50 % kleiner sind.

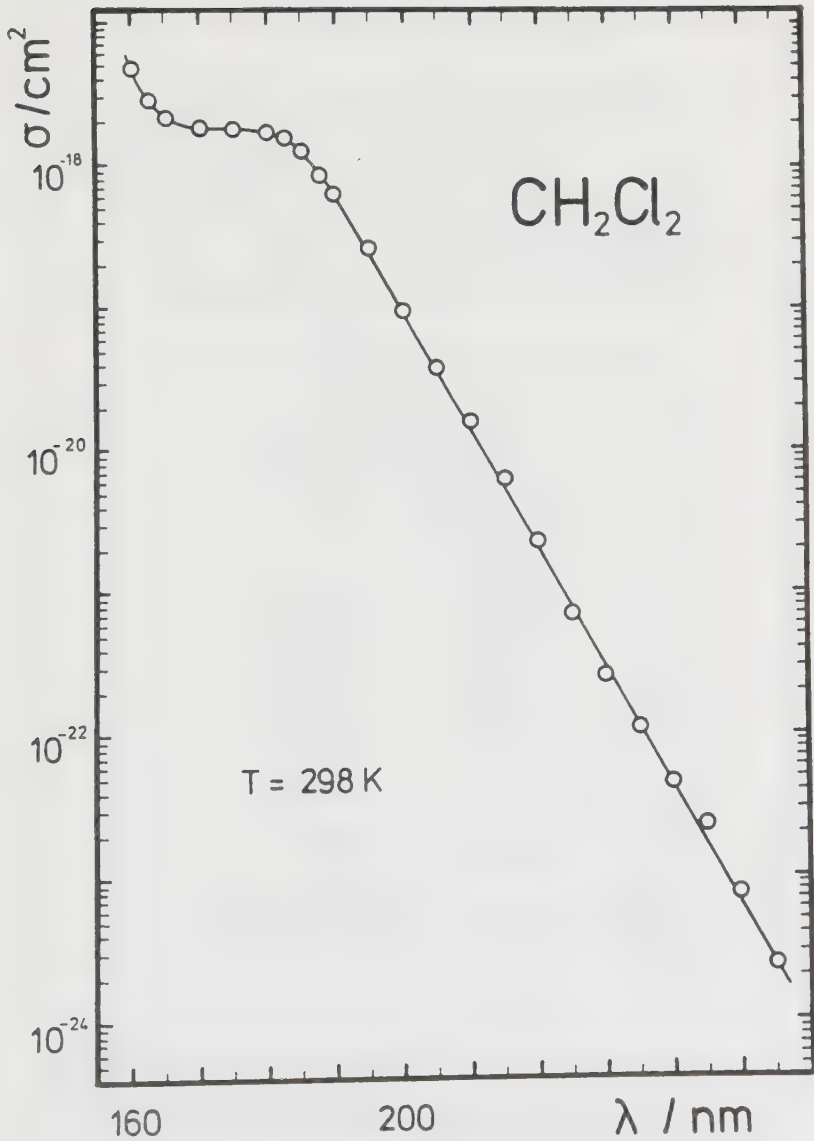


Abb. 21: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ von
Dichlormethan (CH₂Cl₂) bei T = 298 K

5.2.9 Chlorfluormethan (CH_2ClF)

Das Absorptionsspektrum von CH_2ClF wurde bei $T = 298 \text{ K}$ im Bereich von 160 nm bis 230 nm und bei $T = 208 \text{ K}$ von 160 nm bis 200 nm untersucht^{21) 22)}. Bereits in diesem begrenzten Wellenlängenbereich wird ein Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsquerschnitte erkennbar (s.a. Abb. 38). Alle Daten sind in Tab. 14 und Abb. 22 dargestellt.

Tabelle 14: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ für CH_2ClF

λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$
	$T = 298 \text{ K}$	$T = 208 \text{ K}$
159,0	4,00 (-19)*	
160,0	4,79 (-19)	4,70 (-19)
162,5	5,92 (-19)	
163,3	5,92 (-19)	
165,0	5,59 (-19)	5,58 (-19)
167,5	5,01 (-19)	4,76 (-19)
170,0	4,30 (-19)	3,82 (-19)
175,0	2,33 (-19)	1,98 (-19)
180,0	1,25 (-19)	8,16 (-20)
185,0	4,20 (-20)	2,69 (-20)
190,0	1,95 (-20)	1,15 (-20)
195,0	5,44 (-21)	3,54 (-21)
200,0	2,09 (-21)	9,88 (-22)
205,0	6,98 (-22)	
210,0	1,88 (-22)	
215,0	5,60 (-23)	
220,0	2,15 (-23)	
225,0	4,84 (-24)	
230,0	2,57 (-24)	

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

In seinem qualitativen Verlauf kann das Absorptionsspektrum mit dem in der Abbildung von Doucet et al.⁵²⁾ verglichen werden. Aus der Abbildung von Baumgärtel⁵⁹⁾ werden niedrigere Werte für Wellenlängen $< 185 \text{ nm}$

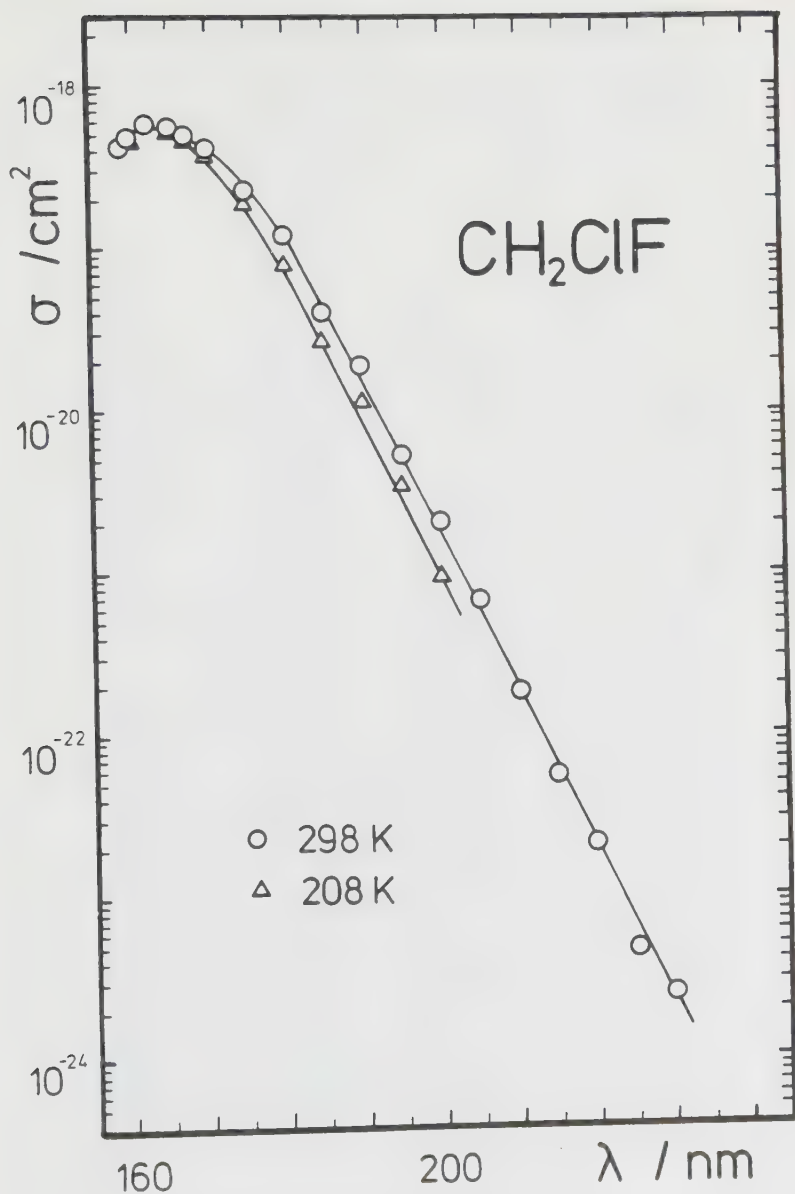


Abb. 22: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ von Chlorfluormethan (CH_2ClF) bei $T = 298 \text{ K}$ und $T = 208 \text{ K}$

und wesentlich höhere Absorptionsquerschnitte für Wellenlängen bis 190 nm erhalten. Sehr gute Übereinstimmung im Bereich von 186 nm bis 212 nm besteht mit den unveröffentlichten Werten von Chou et al., die von Watson¹⁴⁾ zitiert werden.

5.2.10 Chlormethan (CH_3Cl)

Das Absorptionsspektrum von CH_3Cl wurde im Wellenlängenbereich von 158 nm bis 240 nm bei Zimmertemperatur und bei $T = 208 \text{ K}$ von 160 nm bis 216,6 nm untersucht^{19) 20)}. Das Ergebnis ist in Tab. 15 und Abb. 23 dargestellt. Ein Temperatureinfluß ist in diesem Spektrum ebenfalls zu erkennen und wird zusätzlich auch in Abb. 38 verdeutlicht. Der Bereich um 170 nm ist wegen der sichtbaren Struktur in Abb. 24 vergrößert dargestellt. Darüber hinaus sind die in diesem Bereich verfügbaren Literaturwerte mit eingezeichnet.

Für kürzere Wellenlängen als 190 nm ist das Absorptionsspektrum von CH_3Cl zuvor von Russell et al. gemessen worden. Soweit ein Vergleich mit Daten aus der von diesen Autoren gegebenen Abbildung möglich ist, ist die Übereinstimmung gut. Besonders die Struktur im Spektrum unterhalb von 165 nm ist in guter Übereinstimmung wiedergegeben, während das Absorptionsmaximum bei 172 nm bei Russell et al.²⁵⁾ nicht sehr deutlich wird. Vor kurzem wurde von Robbins⁶⁰⁾ das CH_3Cl -Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich von 174 nm bis 218 nm bestimmt. In der vorliegenden Arbeit wird eine sehr gute Übereinstimmung mit der von Robbins gezeigten graphischen Darstellung und den später tabellierten Werten⁶¹⁾ gefunden.

Tabelle 15: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ für CH_3Cl

λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$
	T = 298 K	T = 208 K
158,0	1,44 (-18)*	
159,0	4,05 (-17)	
159,5	8,24 (-17)	
160,0	1,10 (-17)	1,08 (-17)
160,5	5,30 (-18)	
161,0	2,77 (-18)	
162,0	1,35 (-18)	1,00 (-18)
162,5	1,15 (-18)	
163,0	1,09 (-18)	
163,3	1,06 (-18)	9,03 (-19)
164,0	7,65 (-19)	8,96 (-19)
165,0	7,59 (-19)	7,48 (-19)
166,0	7,48 (-19)	7,95 (-19)
167,0	1,00 (-18)	
168,0	1,07 (-18)	8,75 (-19)
169,0	1,15 (-18)	
170,0	1,26 (-18)	1,24 (-18)
171,0	1,21 (-18)	
172,0	1,16 (-18)	1,13 (-18)
173,0	1,17 (-18)	
173,3	1,12 (-18)	1,23 (-18)
174,0	1,09 (-18)	9,55 (-19)
175,0	1,07 (-18)	1,07 (-18)
176,0	9,47 (-19)	8,42 (-19)
176,6	9,03 (-19)	7,89 (-19)
178,0	8,07 (-19)	6,62 (-19)
180,0	6,67 (-19)	6,38 (-19)
182,0	4,63 (-19)	4,77 (-19)
183,3	3,78 (-19)	4,23 (-19)
185,0	3,14 (-19)	3,18 (-19)
186,6	2,50 (-19)	2,31 (-19)
190,0	1,33 (-19)	1,27 (-19)
193,3	6,96 (-20)	7,36 (-20)
195,0	4,70 (-20)	3,69 (-20)
196,6	3,64 (-20)	2,58 (-20)
200,0	1,87 (-20)	1,14 (-20)
202,0	1,10 (-20)	7,31 (-21)
203,3	8,47 (-21)	6,88 (-21)
204,0	7,02 (-21)	6,36 (-21)
205,0	5,88 (-21)	6,47 (-21)
206,0	4,51 (-21)	4,32 (-21)
206,6	4,03 (-21)	2,95 (-21)
208,0	3,05 (-21)	2,74 (-21)
210,0	2,11 (-21)	1,42 (-21)
212,0	1,28 (-21)	9,50 (-22)
213,3	8,82 (-22)	8,86 (-22)
215,0	7,11 (-22)	4,31 (-22)

(Fortsetzung von Tab. 15 auf S. 82)

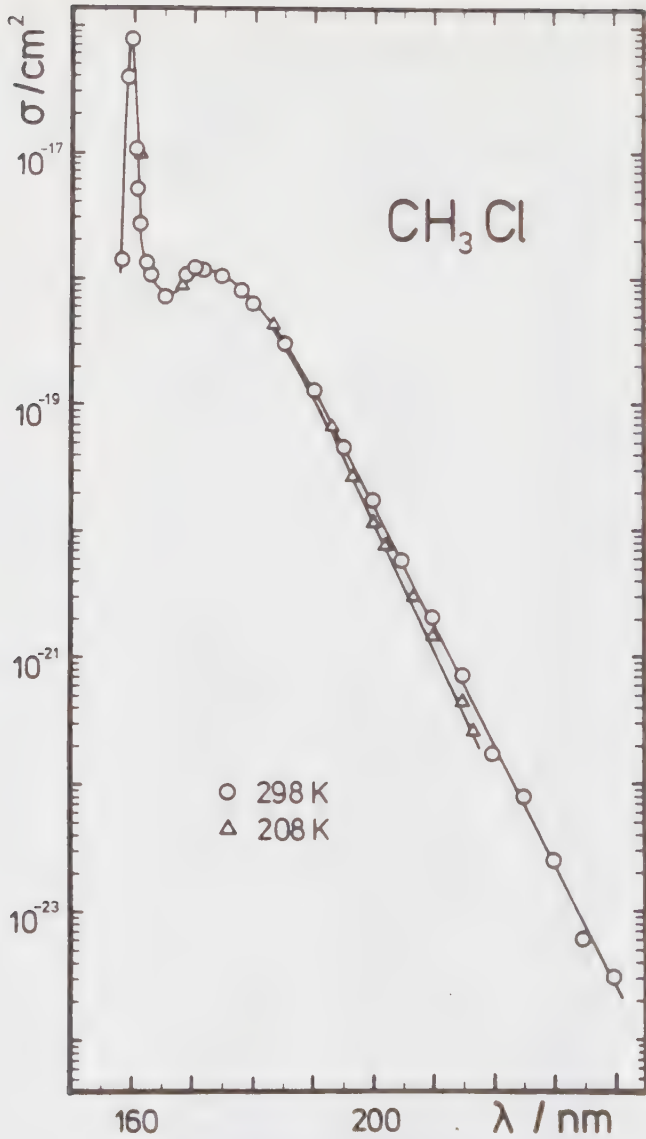


Abb. 23: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ von
Chlormethan (CH₃Cl) bei T = 298 K und
T = 208 K

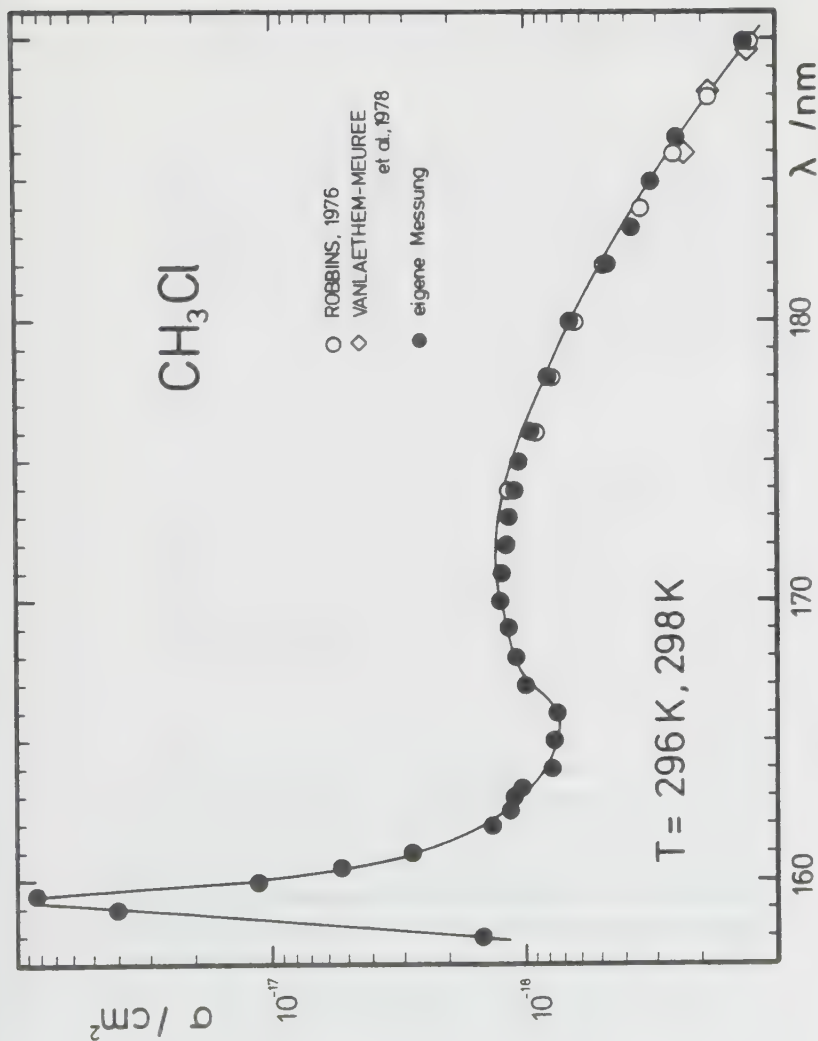


Abb. 24: Ausschnitt aus dem Absorptionsspektrum von Chlormethan (CH_3Cl) bei Zimmertemperatur für den Wellenlängenbereich von 160 nm bis 190 nm. Zum Vergleich sind die Absorptionsquerschnitte aus den Arbeiten anderer Autoren eingetragen.

λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$	
	$T = 298 \text{ K}$	$T = 208 \text{ K}$
216,6	4,98 (-22)	2,41 (-22)
220,0	1,75 (-22)	
223,3	1,17 (-22)	
225,0	7,86 (-23)	
230,0	2,58 (-23)	
235,0	6,23 (-24)	
240,0	3,20 (-24)	

Eine neuere Arbeit von Vanlaethem-Meuree et al.⁴⁶⁾ gibt Werte im Bereich von 186 nm bis 216 nm wieder, die ebenfalls mit den hier gefundenen Werten gut übereinstimmen. In dem genannten Bereich haben diese Autoren auch Messungen bei $T = 279 \text{ K}$ und $T = 245 \text{ K}$ durchgeführt (s.a. Abb. 38).

5.2.11 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan ($\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$)

Das Absorptionsspektrum von $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$ wurde bei Zimmertemperatur im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 250 nm untersucht^{21) 22)}. Bei der niedrigeren Temperatur von $T = 208 \text{ K}$ war es möglich, Werte im Bereich von 160 nm bis 210 nm zu erhalten^{21) 22)}. Alle Ergebnisse sind in Tab. 16 und Abb. 25 zusammengefaßt. Im untersuchten Wellenlängenbereich macht sich der Temperatureffekt auf die Größe des Absorptionsquerschnittes nur schwach bemerkbar, wie auch aus Abb. 39 hervorgeht. Dort ist das Verhältnis der Absorptionsquerschnitte bei den beiden Temperaturen als Funktion der Wellenlänge aufgetragen.

Danach ist bei $\lambda = 200$ nm der Absorptionsquerschnitt für $T = 208$ K etwa 20 % kleiner als bei Zimmertemperatur.

Tabelle 16: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ für $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$

λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$
	$T = 298$ K	$T = 208$ K
160,0	2,70 (-18)*	2,60 (-18)
163,3	2,86 (-18)	
165,0	2,60 (-18)	2,45 (-18)
170,0	2,18 (-18)	1,93 (-18)
175,0	1,92 (-18)	1,98 (-18)
180,0	1,55 (-18)	1,48 (-18)
185,0	1,07 (-18)	1,09 (-18)
190,0	5,12 (-19)	4,93 (-19)
195,0	2,70 (-19)	2,03 (-19)
200,0	1,23 (-19)	9,91 (-20)
205,0	4,92 (-20)	3,26 (-20)
210,0	1,65 (-20)	1,07 (-20)
215,0	6,61 (-21)	
220,0	2,30 (-21)	
225,0	8,83 (-22)	
230,0	2,82 (-22)	
235,0	1,21 (-23)	
240,0	4,87 (-23)	
245,0	1,81 (-23)	
250,0	8,32 (-24)**	

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

**Wert korrigiert bzgl. Rayleigh-Streuung

Chou et al.⁵⁸⁾ haben Absorptionsquerschnitte von $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$ im Bereich von 186 nm bis 226 nm bei $T = 296$ K ermittelt. Die in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Werte stimmen mit denen von Chou et al.⁵⁸⁾ gut überein. Ein qualitativer Vergleich ist auch mit dem Verlauf des Absorptionsspektrums möglich, das Doucet et al.⁶²⁾ im Wellenlängenbereich von 120 nm bis 200 nm gefunden haben. Zur Temperatur-

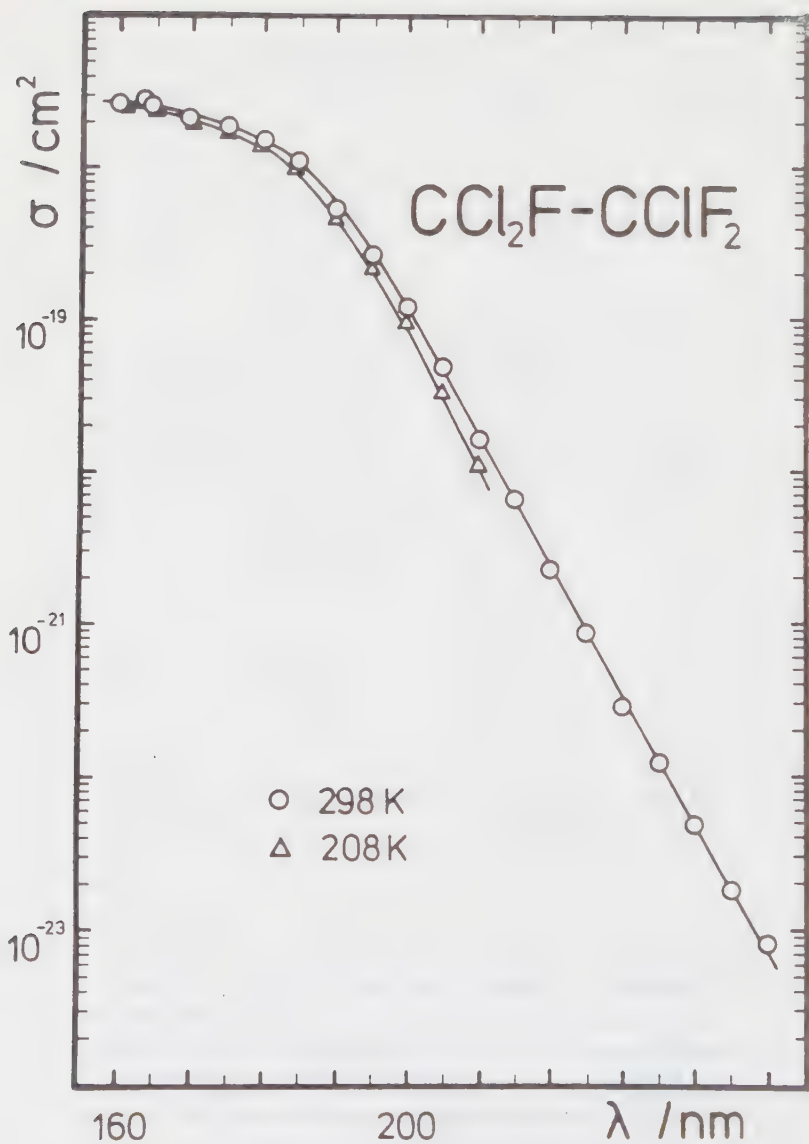


Abb. 25: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ von
1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan
($\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$) bei $T = 298 \text{ K}$ und $T = 208 \text{ K}$

abhängigkeit stehen bislang keine Vergleichsdaten aus der Literatur zur Verfügung.

5.2.12 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrafluorethan
(CClF₂-CClF₂)

Absorptionsquerschnitte von CClF₂-CClF₂ wurden im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 235 nm bei Zimmertemperatur und von 160 nm bis 210 nm bei T = 208 K gemessen^{21) 22)}. Diese Daten sind in Tab. 17 zusammengefaßt und in Abb. 26 dargestellt.

Tabelle 17: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ für CClF₂-CClF₂

λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$
	T = 298 K	T = 208 K
160,0	1,43 (-18)*	1,37 (-18)
163,3	1,36 (-18)	
165,0	1,22 (-18)	1,18 (-18)
170,0	8,37 (-19)	8,01 (-19)
175,0	5,41 (-19)	5,31 (-19)
180,0	2,80 (-19)	2,63 (-19)
185,0	1,63 (-19)	1,50 (-19)
190,0	7,37 (-20)	6,70 (-20)
195,0	2,79 (-20)	2,43 (-20)
200,0	9,82 (-21)	9,00 (-21)
205,0	3,39 (-21)	3,22 (-21)
210,0	1,38 (-21)	1,12 (-21)
215,0	5,32 (-22)	
220,0	1,90 (-22)	
225,0	6,85 (-23)	
230,0	2,61 (-23)	
235,0	8,92 (-24)	

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

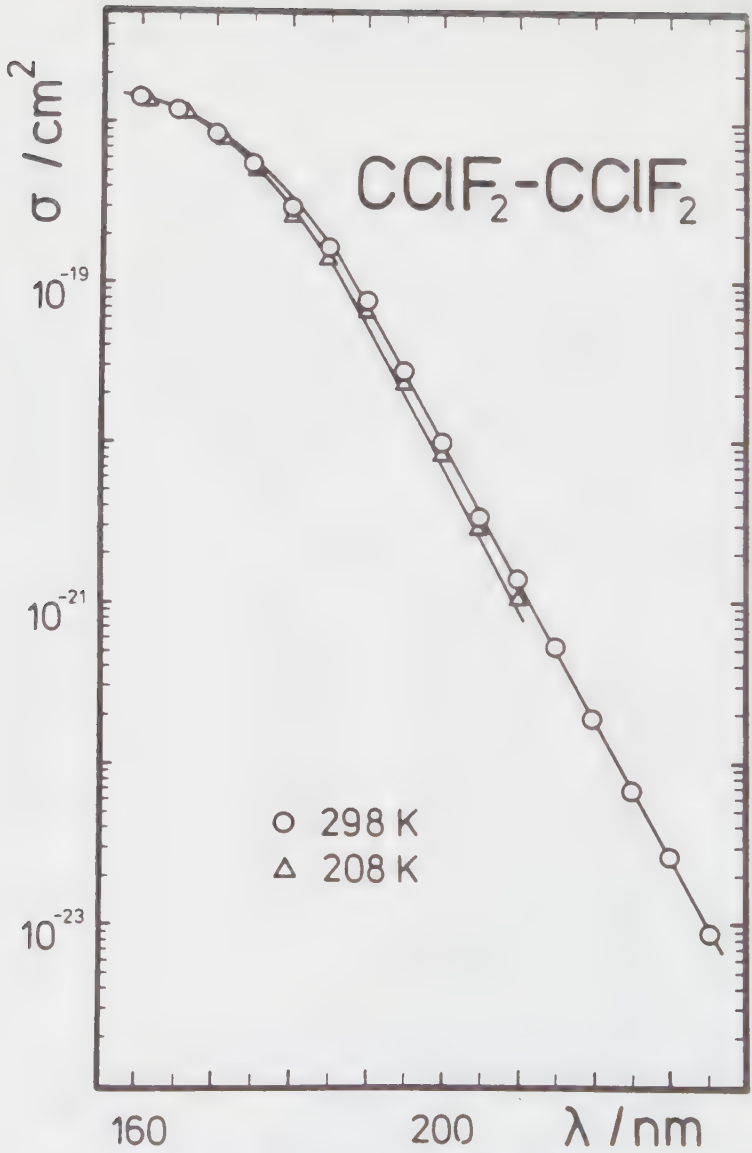


Abb. 26: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ von
1,2-Dichlor-1,1,1,2-tetrafluorethan
($\text{CClF}_2\text{-CClF}_2$) bei $T = 298 \text{ K}$ und $T = 208 \text{ K}$

Der Einfluß der Temperatur geht zusätzlich auch aus Abb. 39 hervor, wo das Verhältnis der erhaltenen Absorptionsquerschnitte als Funktion der Wellenlängen aufgetragen ist.

Zum Vergleich können Messungen von Robbins⁴⁵⁾ herangezogen werden, der bei Zimmertemperatur den Wellenlängenbereich von 174 nm bis 214 nm untersucht hat. Hier wird ebenso gute Übereinstimmung gefunden wie auch mit den Werten von Chou et al.⁵⁸⁾, die die Absorptionsquerschnitte im Bereich von 184,9 nm bis 218,6 nm bei $T = 296$ K angeben. Doucet et al.⁶²⁾ haben das Absorptionsverhalten von CClF_2 - CClF_2 im Wellenlängenbereich von 120 nm bis 200 nm untersucht. Ihre Abbildung des Absorptionsspektrums kann zum qualitativen Vergleich benutzt werden.

5.2.13 Chlorpentafluorethan (CF_3 - CClF_2)

Das Absorptionsspektrum von CF_3 - CClF_2 wurde bei Zimmertemperatur im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 230 nm und bei $T = 208$ K im Bereich von 160 nm bis 205 nm untersucht^{21) 22)}. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tab. 18 und Abb. 27 zusammengestellt. Das Ausmaß des Temperatureinflusses, der hier festgestellt wurde, wird in Kap. 7 (Abb. 39) eingehender diskutiert.

Vergleichsmessungen bei Zimmertemperatur liegen vor von Robbins⁴⁵⁾ im Wellenlängenbereich von 174 nm bis 198 nm und von Chou et al.⁵⁸⁾ im Bereich von 184,9 nm bis 207,3 nm. Mit beiden Arbeiten besteht gute Übereinstimmung. Aus spektroskopischen Gründen

wurde das Absorptionsverhalten von $\text{CF}_3\text{-CClF}_2$ im fernen Ultraviolettbereich von 120 nm bis 160 nm von Doucet et al.^{6,21} untersucht. An diesen Kurvenverlauf schließt sich der hier ermittelte qualitativ an.

Tabelle 18: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ für $\text{CF}_3\text{-CClF}_2$

λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$	
	T = 298 K	T = 208 K
160,0	2,16 (-19)*	2,20 (-19)
163,3	1,69 (-19)	1,68 (-19)
165,0	1,49 (-19)	1,38 (-19)
170,0	7,07 (-20)	7,09 (-20)
175,0	3,74 (-20)	3,33 (-20)
180,0	1,70 (-20)	1,43 (-20)
185,0	7,03 (-21)	6,51 (-21)
190,0	3,03 (-21)	2,66 (-21)
195,0	1,29 (-21)	1,21 (-21)
200,0	5,07 (-22)	4,43 (-22)
205,0	1,82 (-22)	1,39 (-22)
210,0	5,96 (-23)	
215,0	2,09 (-23)	
220,0	7,40 (-24)	
225,0	3,35 (-24)	
230,0	1,14 (-24)	

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

5.2.14 2-Chlor-1,1,1-trifluorethan ($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$)

Absorptionsquerschnitte von $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$ wurden bei Zimmertemperatur im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 245 nm und bei T = 208 K im Bereich von 160 nm bis 185 nm erhalten^{21) 22)}. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tab. 19 und Abb. 28 dargestellt. Den Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsquerschnitte zeigt außerdem Abb. 39.

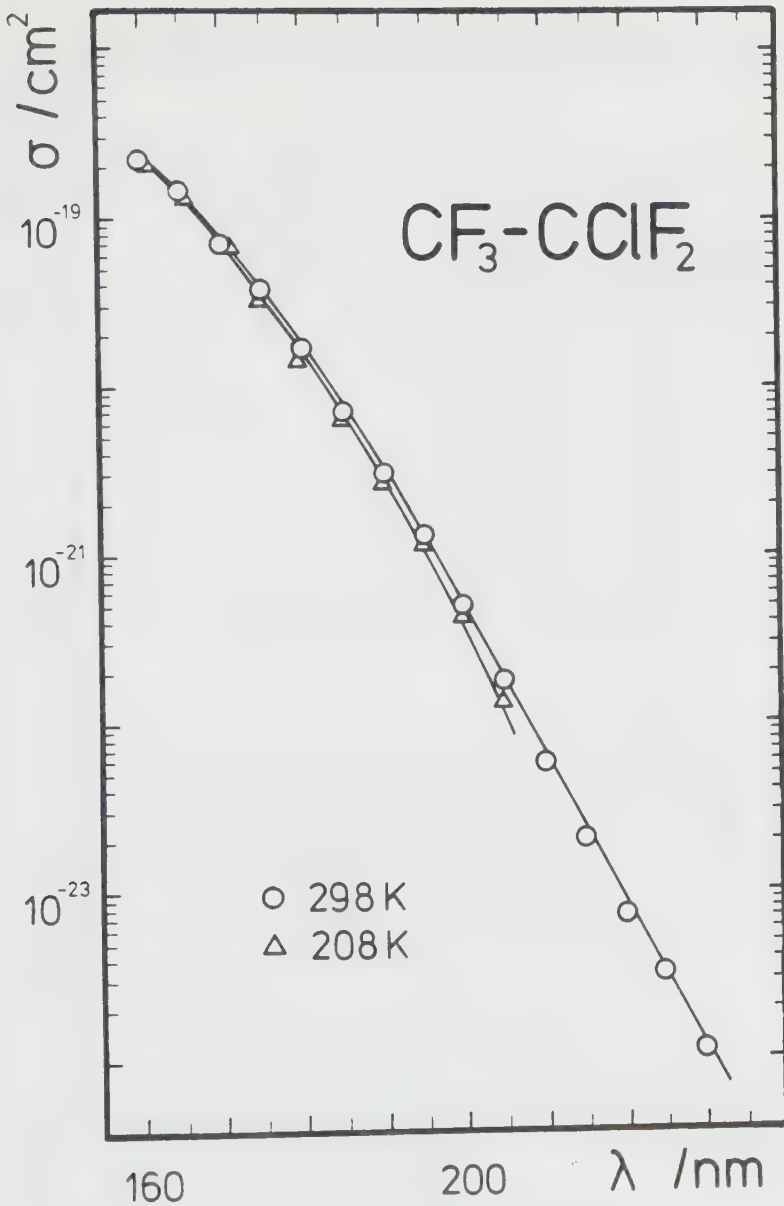


Abb. 27: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ von
Chlorpentafluorethan (CF₃-CClF₂) bei
T = 298 K und T = 208 K

Tabelle 19: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ für $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$

λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$	
	T = 298 K	T = 208 K
160,0	5,94 (-19)*	7,33 (-19)
163,3	6,70 (-19)	7,20 (-19)
165,0	6,46 (-19)	6,19 (-19)
170,0	5,64 (-19)	4,66 (-19)
175,0	3,73 (-19)	3,18 (-19)
180,0	2,28 (-19)	1,84 (-19)
185,0	1,16 (-19)	9,32 (-20)
190,0	6,20 (-20)	
195,0	2,95 (-20)	
200,0	1,14 (-20)	
205,0	5,98 (-21)	
210,0	3,28 (-21)	
215,0	1,69 (-21)	
220,0	8,87 (-22)	
225,0	2,26 (-22)	
230,0	1,47 (-22)	
235,0	4,04 (-23)	
240,0	1,81 (-23)	
245,0	5,41 (-24)	

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

Vergleichsmessungen existieren für Absorptionsquerschnitte bei Zimmertemperatur. Gute Übereinstimmung wird gefunden mit den Werten von Green und Wayne⁵⁵⁾, die den Wellenlängenbereich von 187 nm bis 203 nm untersucht haben, für Wellenlängen > 195 nm, während für Wellenlängen < 195 nm wesentlich kleinere Absorptionsquerschnitte angegeben werden.

Baumgärtel⁵⁹⁾ hat das Absorptionsspektrum von $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$ im wellenlängenbereich von 112,7 nm bis 206,6 nm untersucht und erhält für Wellenlängen > 160 nm erheblich höhere Werte als die hier angegebenen.

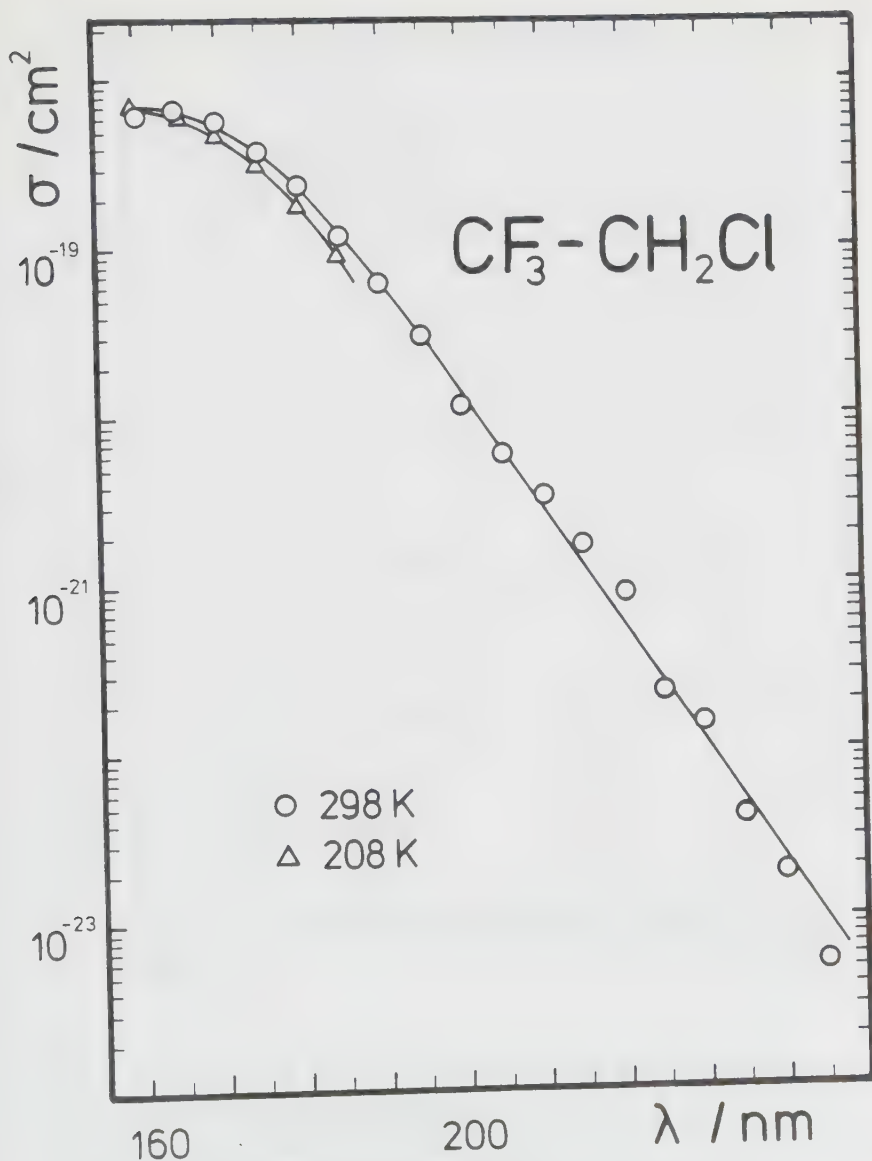


Abb. 28: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ von
2-Chlor-1,1,1-trifluorethan ($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$) bei
 $T = 298 \text{ K}$ und $T = 208 \text{ K}$

5.2.15 1,1,1-Trichlorethan ($\text{CH}_3\text{-CCl}_3$)

Das Absorptionsspektrum von $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$ wurde bei Zimmertemperatur im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 255 nm untersucht ²²⁾. Die bei diesen Messungen erhaltenen Absorptionsquerschnitte sind in Tab. 20 zusammengestellt und in Abb. 29 gegen die Wellenlänge aufgetragen. Im Bereich von 170 nm bis 190 nm wirkt sich die Absorption des als Stabilisator zugesetzten 1,4-Dioxans bis maximal 10,7 % (bei $\lambda = 182$ nm) auf die Absorptionsquerschnitte von $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$ aus. Die in Tab. 20 und Abb. 29 dargestellten Meßpunkte sind der Absorption dieser Verunreinigung entsprechend korrigiert.

Tabelle 20: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ für $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$
bei T = 298 K

λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$	λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$
160,0	4,20 (-18)*	210,0	3,87 (-19)
165,0	4,11 (-18)	215,0	2,02 (-19)
170,0	3,80 (-18)	220,0	1,03 (-19)
175,0	3,94 (-18)	225,0	4,36 (-20)
180,0	3,78 (-18)	230,0	1,75 (-20)
185,0	2,96 (-18)	235,0	6,14 (-21)
190,0	2,10 (-18)	240,0	2,11 (-21)
195,0	1,62 (-18)	245,0	8,78 (-22)
200,0	1,01 (-18)	250,0	4,12 (-22)
205,0	5,63 (-19)	255,0	1,61 (-22)

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

Robbins ⁴⁵⁾ gibt Absorptionsquerschnitte im Bereich von 174 nm bis 242 nm an. Seine Werte sind bis zu 50 % kleiner als die hier angegebenen. Ebenfalls bei Zimmertemperatur wurde das Absorptionsspektrum

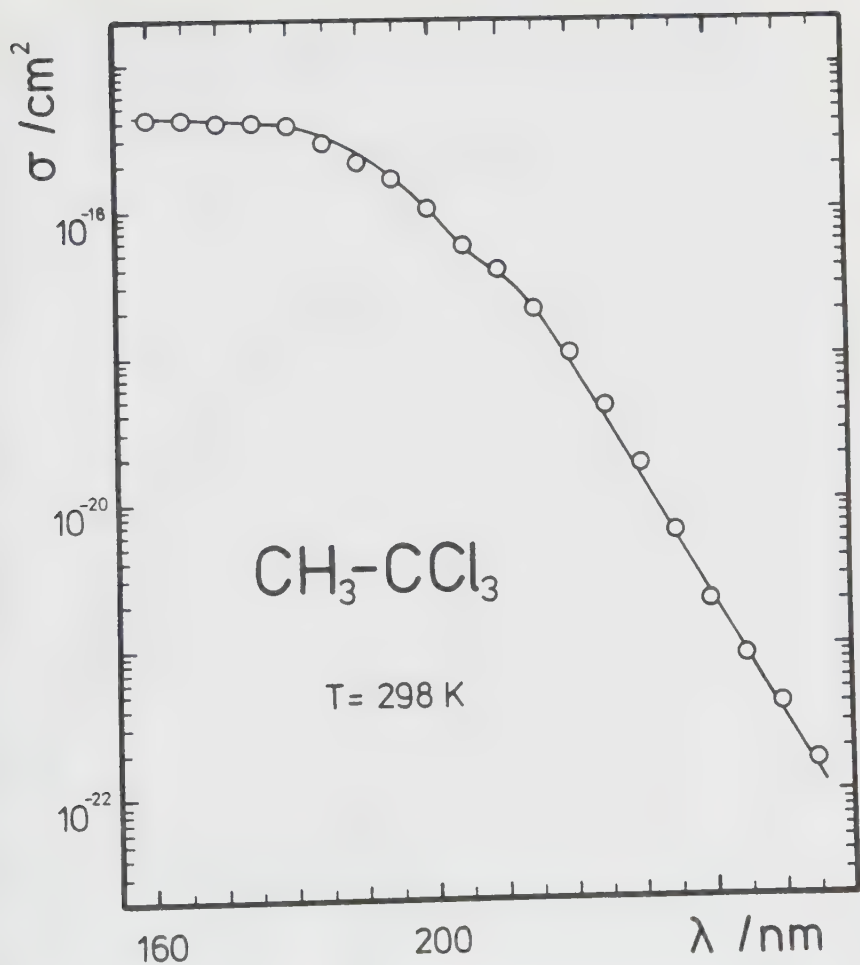


Abb. 29: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ von
1,1,1-Trichlorethan ($\text{CH}_3\text{-CCl}_3$) bei
 $T = 298 \text{ K}$

von $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$ untersucht von Chou et al. (nach Watson¹⁴⁾) im Wellenlängenbereich von 186 nm bis 226 nm. Die Übereinstimmung mit den hier erhaltenen Daten ist gut für Wellenlängen > 215 nm. Für kürzere Wellenlängen erhalten sie jedoch bis zu 30 % höhere Zahlenwerte. Den verfügbaren Daten von Robbins⁴⁵⁾ und Chou et al.¹⁴⁾ kann keine Reinheitsangabe entnommen werden.

Neuerdings haben auch Vanlaethem-Meuree et al.⁶³⁾ Absorptionsquerschnitte von $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$ im Wellenlängenbereich von 182 nm bis 240 nm bei Zimmertemperatur und bei tieferen Temperaturen (270 K, 250 K, 230 K, 210 K) im Bereich von 202 nm bis 240 nm gemessen. Ihre Daten bei Zimmertemperatur unterstützen die Werte von Robbins⁴⁵⁾, sie machen jedoch keine Angaben über den Einfluß möglicher zerfallsbedingter Verunreinigungen ihrer Gasproben (Reinheit > 99 %) auf die Meßergebnisse. Der Unterschied zu den in dieser Arbeit erhaltenen größeren Absorptionsquerschnitten kann deshalb hier nicht endgültig geklärt werden. Für die sich im vorliegenden Spektrum (Abb. 29 und 30) bei $\lambda = 210$ nm andeutende Schulter im Verlauf der Absorptionskurve spricht allerdings ein Vergleich mit den Spektren anderer stark chlorhaltiger Verbindungen in diesem Bereich, wie CCl_4 , CHCl_3 und CCl_3F , die, obwohl Methan-Derivate, ein ähnliches Verhalten zeigen. Zur Verdeutlichung der Unterschiede in den Messungen sind diese in Abb. 30 für den Wellenlängenbereich von 160 nm bis 225 nm zusammen aufgetragen.

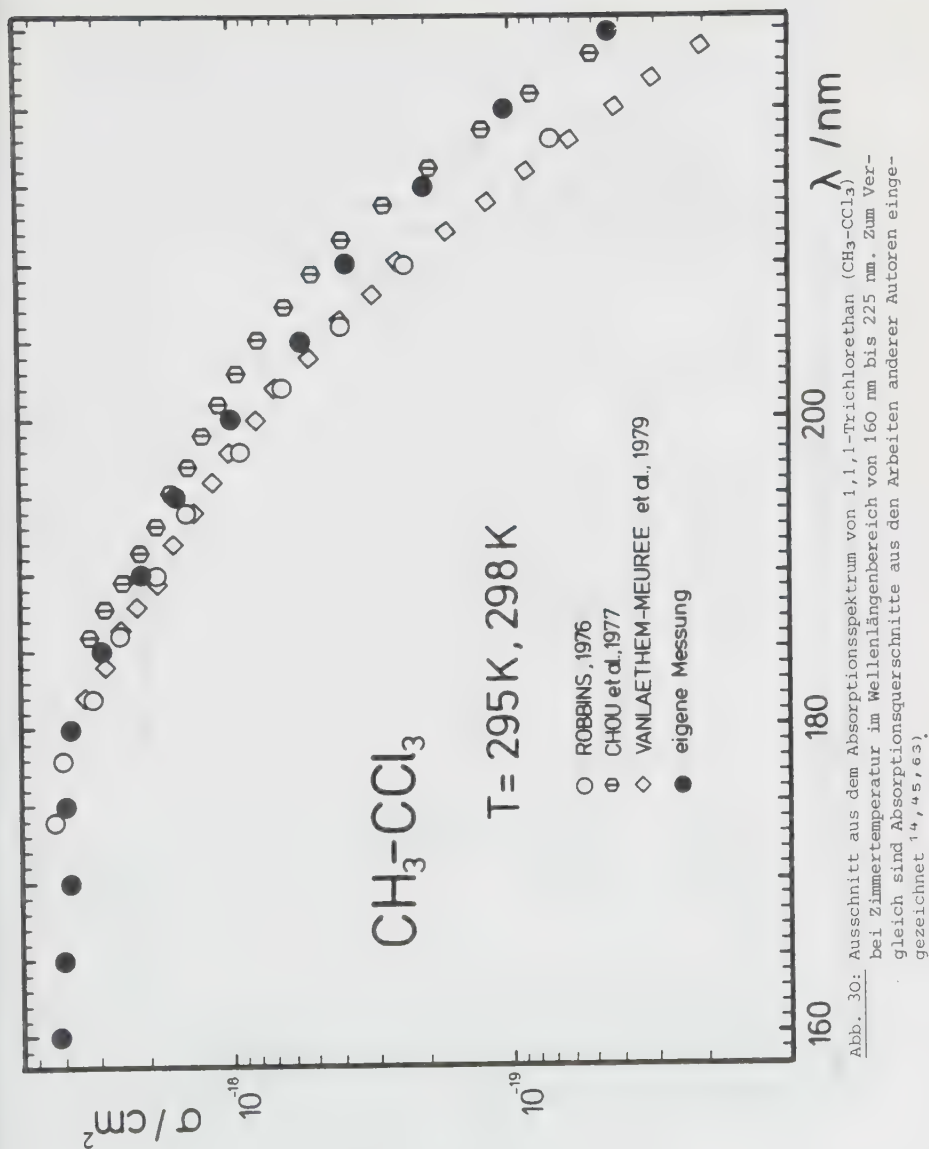


Abb. 30: Ausschnitt aus dem Absorptionsspektrum von 1,1,1-Trichlorethan ($\text{CH}_3\text{-CCl}_3$) bei Zimmertemperatur im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 225 nm. Zum Vergleich sind Absorptionsquerschnitte aus den Arbeiten anderer Autoren eingezeichnet ^{14, 45, 63}.

5.2.16 1-Chlor-1,1-difluorethan ($\text{CH}_3\text{-CClF}_2$)

Das Absorptionsspektrum von $\text{CH}_3\text{-CClF}_2$ wurde in der vorliegenden Arbeit bei Zimmertemperatur im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 230 nm untersucht. Bei $T = 203 \text{ K}$ wurden Werte im Bereich von 160 nm bis 205 nm erhalten^{21) 22)}. Alle Daten sind in Tab. 21 zusammengefaßt und in Abb. 31 gegen die Wellenlänge aufgetragen. Die Größe des Temperatureffekts wird darüber hinaus in Abb. 39 verdeutlicht.

Tabelle 21: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ für $\text{CH}_3\text{-CClF}_2$

λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$
	$T = 298 \text{ K}$	$T = 208 \text{ K}$
160,0	6,61 (-19)*	6,30 (-19)
163,3	5,00 (-19)	5,04 (-19)
165,0	4,55 (-19)	4,32 (-19)
170,0	2,96 (-19)	2,85 (-19)
175,0	1,46 (-19)	1,40 (-19)
180,0	6,31 (-20)	5,63 (-20)
185,0	2,79 (-20)	2,38 (-20)
190,0	1,02 (-20)	9,96 (-21)
195,0	4,05 (-21)	3,88 (-21)
200,0	1,58 (-21)	1,47 (-21)
205,0	6,18 (-22)	5,79 (-22)
210,0	2,54 (-22)	
215,0	1,08 (-22)	
220,0	4,05 (-23)	
225,0	1,62 (-23)	
230,0	5,65 (-24)	

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

Der Verlauf des Absorptionsspektrums bei Zimmertemperatur läßt sich qualitativ mit dem Spektrum von Doucet et al.⁶²⁾ vergleichen, die den Wellenlängenbereich von 119 nm bis 182 nm untersucht ha-

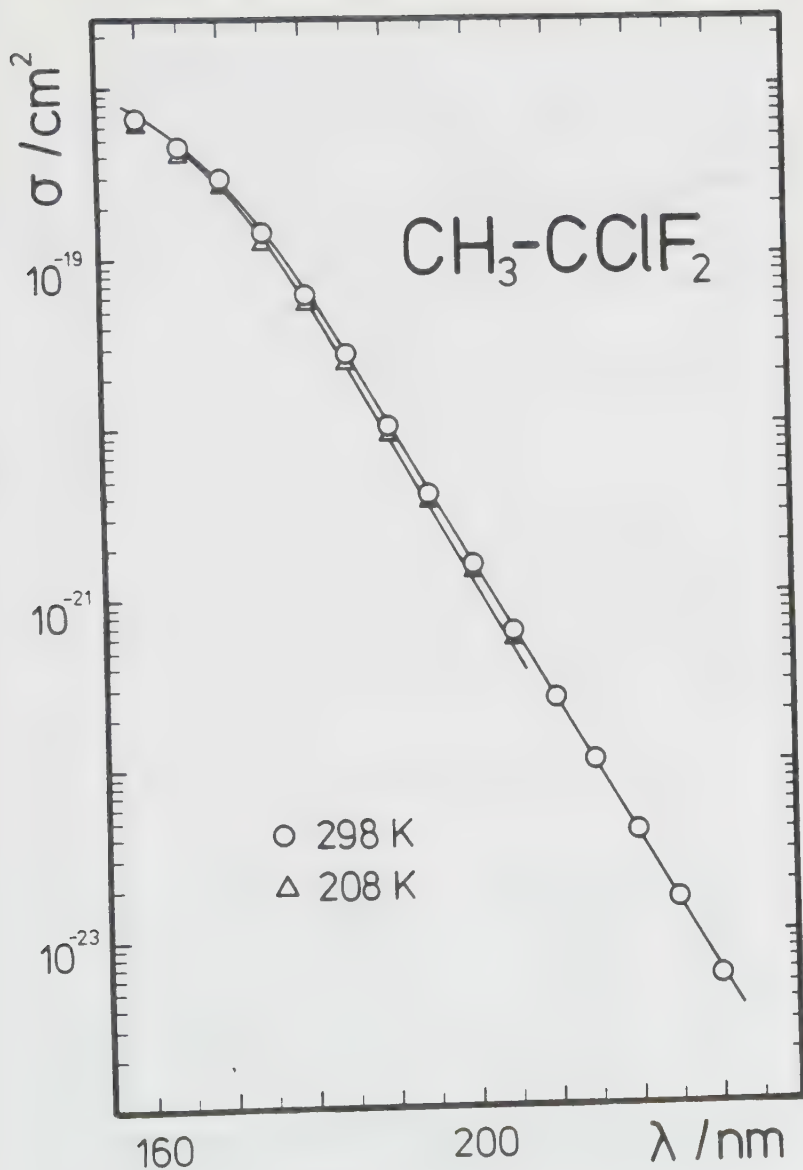


Abb. 31: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ von
1-Chlor-1,1-difluorethan ($\text{CH}_3\text{-CClF}_2$) bei
 $T = 298 \text{ K}$ und $T = 208 \text{ K}$

ben. Green und Wayne⁵⁵⁾ geben Absorptionsquerschnitte für 185 nm bis 201 nm an. Für Wellenlängen < 195 nm sind ihre Werte bis zu 50 % niedriger, für größere Wellenlängen wesentlich höher als die hier erhaltenen. Aus der Auftragung von Baumgärtel⁵⁹⁾, der das Absorptionsspektrum von 110,7 nm bis 200 nm untersucht hat, werden für Wellenlängen > 160 nm Absorptionsquerschnitte erhalten, die bis zu einem Faktor 5 über den hier gemessenen liegen.

Messungen bei tieferen Temperaturen konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

5.2.17 Chlorethan ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$)

Absorptionsquerschnitte für $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$ wurden bei Zimmertemperatur im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 240 nm gemessen²²⁾. Die erhaltenen Daten sind in Tab. 22 und Abb. 32 dargestellt.

Tabelle 22: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ für $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$
bei $T = 298 \text{ K}$

λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$	λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$
160,0	1,89 (-18)*	200,0	1,17 (-20)
163,3	1,65 (-18)	205,0	3,75 (-21)
165,0	1,10 (-18)	210,0	1,47 (-21)
170,0	7,05 (-19)	215,0	4,33 (-22)
175,0	4,44 (-19)	220,0	1,27 (-22)
180,0	3,04 (-19)	225,0	4,63 (-23)
185,0	1,36 (-19)	230,0	1,17 (-23)
190,0	6,85 (-20)	235,0	3,95 (-24)
195,0	2,56 (-20)	240,0	1,56 (-24)

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

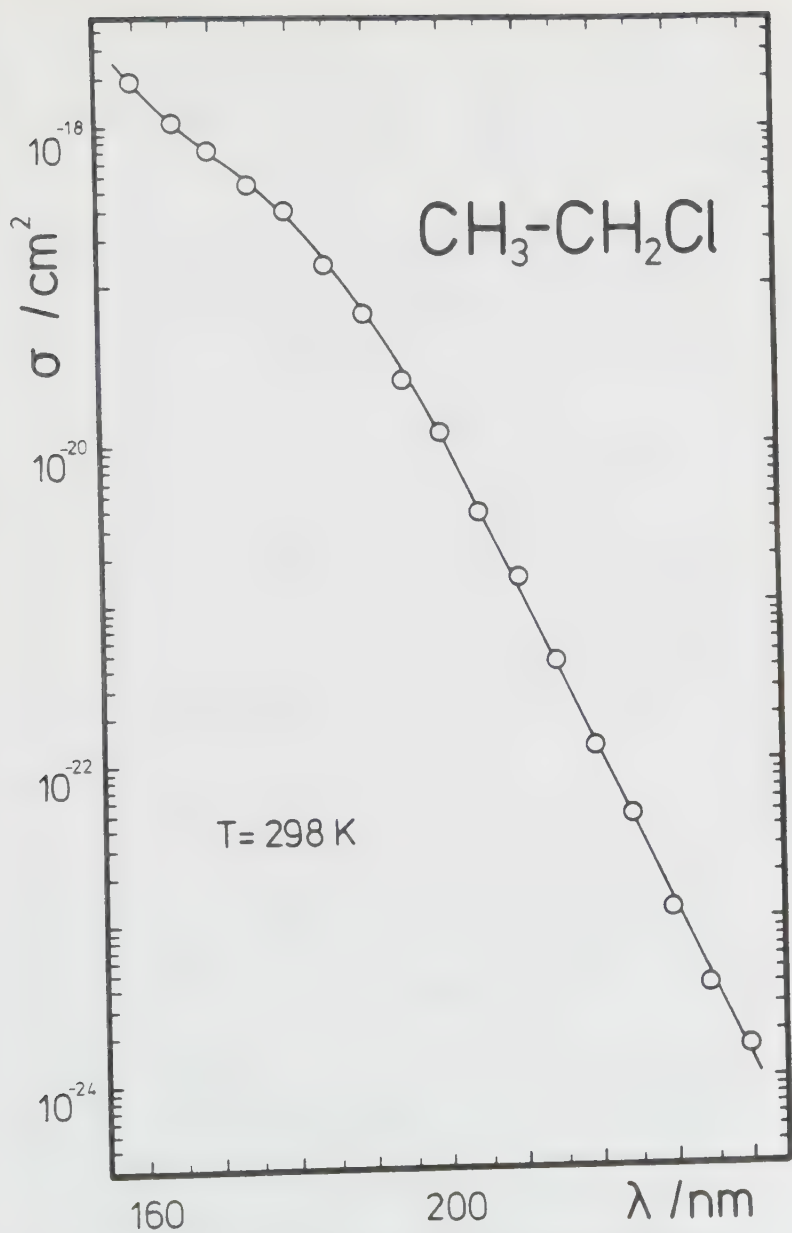


Abb. 32: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ von Chlorethan ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$) bei $T = 298 \text{ K}$

Qualitativ kann das Absorptionsspektrum von $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$ recht gut mit der Abbildung von Raymonda et al.²⁶⁾ verglichen werden, die den Bereich 110 nm bis 182 nm untersucht haben.

In alkoholischer Lösung ist das Spektrum von Treiber et al.⁶⁴⁾ im Wellenlängenbereich von 202 nm bis 223 nm gemessen worden. Die von ihnen erhaltene Auftragung ergibt Absorptionsquerschnitte, die ca. 30 % höher liegen, als die hier angegebenen Werte.

5.2.18 Distickstoffmonoxid (N_2O)

Absorptionsquerschnitte für N_2O wurden bei Zimmertemperatur im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 250 nm ermittelt und konnten bei $T = 208 \text{ K}$ im Bereich von 160 nm bis 235 nm erhalten werden^{21) 22)}. Alle Meßdaten sind in Tab. 23 zusammengefaßt und in Abb. 33 als Funktion der Wellenlänge aufgetragen.

Ein Vergleich mit den kürzlich veröffentlichten Daten von Selwyn et al.⁶⁵⁾ ergibt gute Übereinstimmung sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei tieferer Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte, die in ihrer Größe der der chlorierten Alkan-Derivate vergleichbar ist (bei $\lambda = 200 \text{ nm}$ ist $\sigma_{208}/\sigma_{298} = 0,76$), wird in Kap. 7 noch näher diskutiert (Abb. 40).

Die spektroskopischen Übergänge im N_2O -Molekül wurden von Rabalais et al.⁶⁶⁾ im Bereich von 120 nm bis 215 nm bei Zimmertemperatur untersucht und zugeordnet. Sie erhalten am Maximum der Absorptionskurve (182 nm) einen Absorptionskoeffizienten von $37 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 1,41 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$), der in guter Übereinstimmung mit dem hier gefundenen Wert ist ($1,45 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$).

Tabelle 23: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ für N_2O

λ/nm	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$
	T = 298 K	T = 208 K
160,0	4,40 (-20)*	4,30 (-20)
162,5	5,00 (-20)	4,88 (-20)
163,3	5,57 (-20)	5,41 (-20)
165,0	5,77 (-20)	5,61 (-20)
167,5	8,03 (-20)	7,71 (-20)
170,0	8,71 (-20)	8,30 (-20)
175,0	1,18 (-19)	1,10 (-19)
180,0	1,42 (-19)	1,31 (-19)
185,0	1,35 (-19)	1,22 (-19)
190,0	1,09 (-19)	9,40 (-20)
195,0	6,23 (-20)	5,11 (-20)
200,0	3,43 (-20)	2,61 (-20)
205,0	1,89 (-20)	1,24 (-20)
210,0	6,44 (-21)	3,93 (-21)
215,0	2,64 (-21)	1,38 (-21)
220,0	9,90 (-22)	4,30 (-22)
225,0	3,02 (-22)	1,21 (-22)
230,0	1,15 (-22)	3,85 (-23)
235,0	3,45 (-23)	1,12 (-23)
240,0	1,29 (-23)	
245,0	4,25 (-24)	
250,0	1,36 (-24)	

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

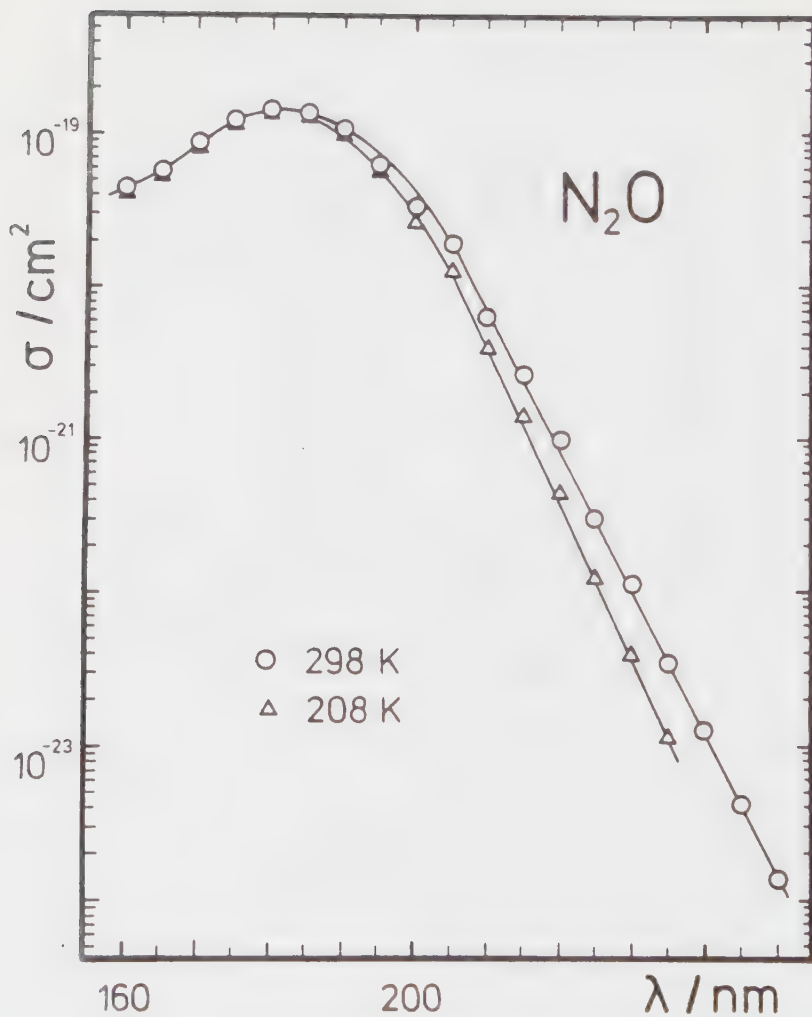


Abb. 33: Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ von Distickstoffmonoxid (N_2O) bei $T = 298 \text{ K}$ und $T = 208 \text{ K}$

6. Berechnung der Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich um 200 nm für Zimmertemperatur

Zum Vergleich des Kurvenverlaufs sind alle Absorptionsspektren der Methan-Derivate bei Zimmertemperatur in Abb. 34 zusammengefaßt. Abb. 35 ist die entsprechende Darstellung für die Ethan-Derivate. Es fällt auf, daß der Verlauf aller hier untersuchten kontinuierlichen Absorptionsspektren zu langen Wellenlängen hin exponentiell abfällt, d.h. in der einfach logarithmischen Darstellung die Form einer Geraden annimmt. Von einer je nach Substanz unterschiedlichen Wellenlänge an kann deshalb die Absorptionskurve in guter Näherung durch die Beziehung

$$\sigma(\lambda) = \sigma(\lambda_0) \exp [-\chi(\lambda - \lambda_0)], \quad (\text{für } T = \text{const.}) \quad (9)$$

beschrieben werden. Dazu werden die drei Parameter χ , $\sigma(\lambda_0)$ und λ_0 aus den Auftragungen $\ln \sigma = f(\lambda)$ empirisch bestimmt. Die Größe χ drückt die Steigung der Geraden in der logarithmischen Darstellung aus; λ_0 und der zugehörige Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda_0)$ sind die Koordinaten des Punktes, von dem an die Gerade beginnen soll. Alle drei Parameter wurden für die jeweilige Substanz so gewählt, daß die dreifache Standardabweichung der Steigung χ den Wert $0,1 \text{ nm}^{-1}$ nicht überschreitet ($0,06 \text{ nm}^{-1}$ häufigster Wert). Die Daten, die auf diese Weise aus den Absorptionsspektren bei Zimmertemperatur erhalten werden, sind für alle hier untersuchten Substanzen in Tab. 24 zusammengefaßt. Zusätzlich ist in Tab. 24 auch noch die längste Wellenlänge λ_L angegeben, bis zu der das lineare Verhalten überprüft werden konnte. Die Ähnlichkeit der annähernd parallelen Kurvenverläufe drückt sich in den fast gleichen χ -Werten aus, die im relativ engen Bereich zwischen $0,162 \text{ nm}^{-1}$

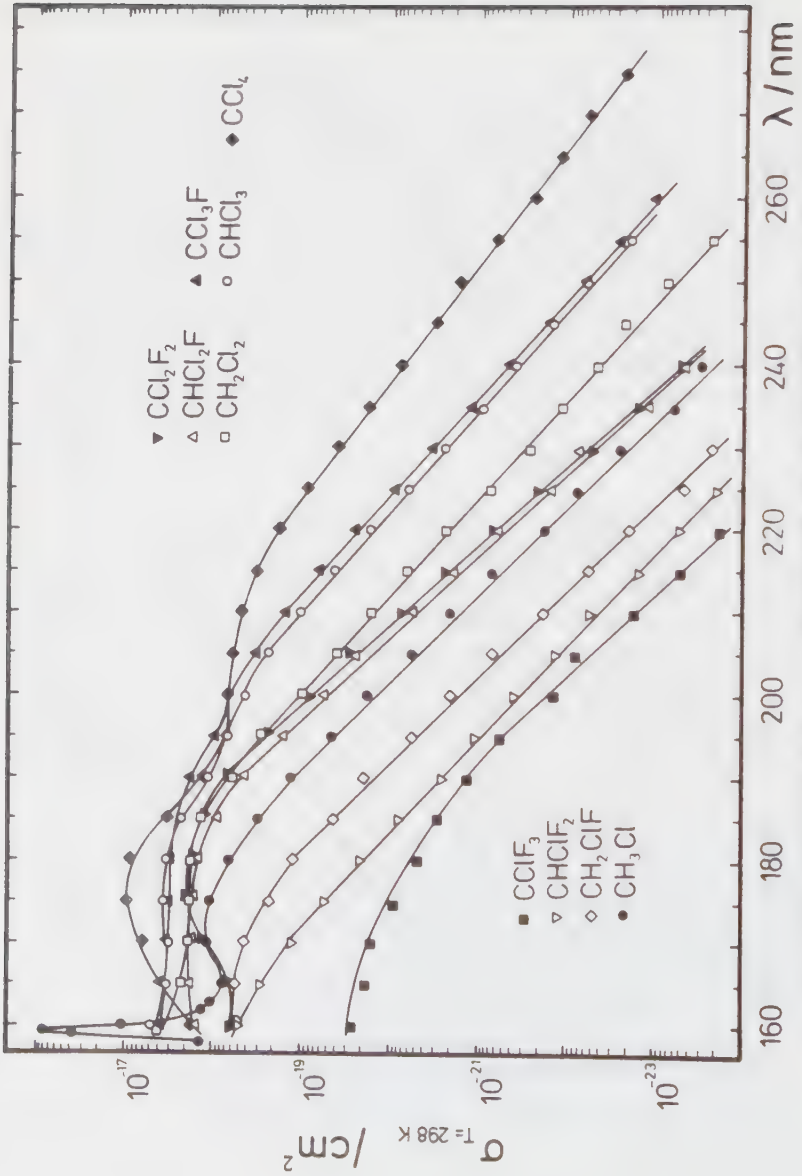


Abb. 34: Zusammenstellung der Absorptionsspektren der chlorierten Methan-Derivate bei Zimmertemperatur im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 275 nm

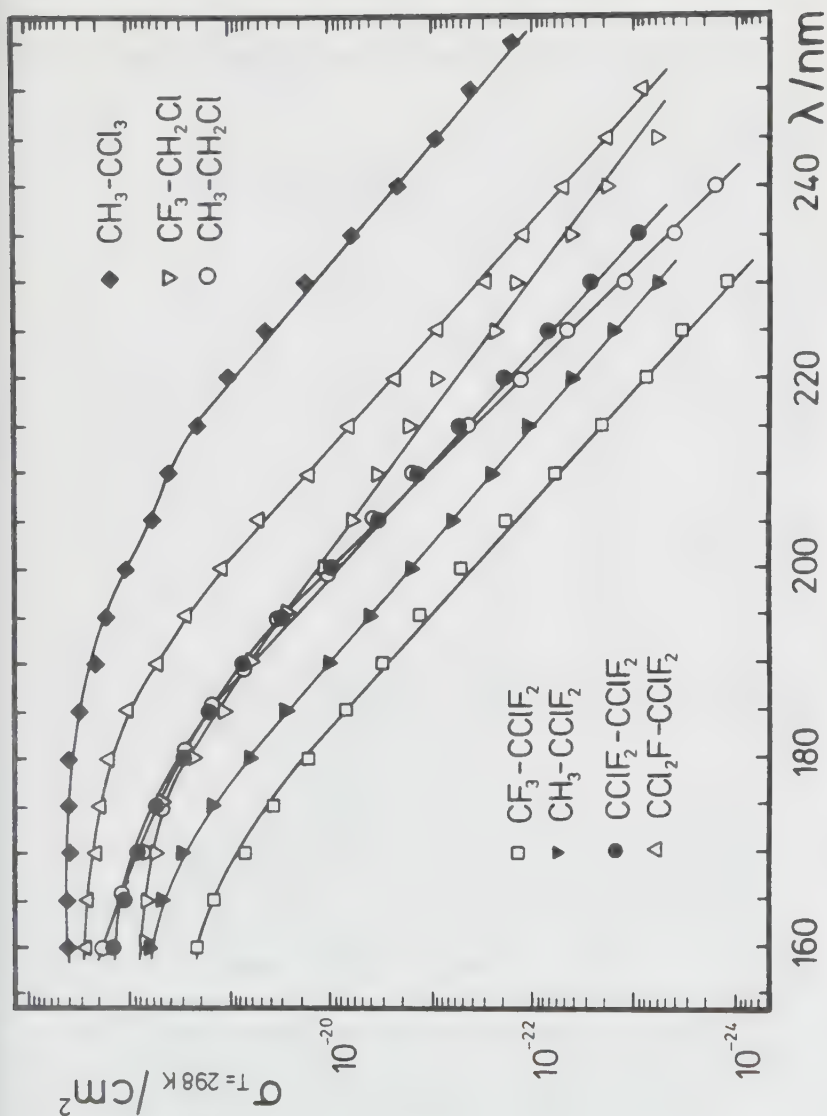


Abb. 35: Zusammenstellung der Absorptionsspektren der chlorierten Ethan-Derivate bei Zimmertemperatur im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 255 nm

und $0,250 \text{ nm}^{-1}$ streuen.

Tabelle 24: Parameter der Beziehung $\sigma(\lambda) = \sigma(\lambda_0) \exp[-\chi(\lambda - \lambda_0)]$
bei $T = 298 \text{ K}$

Substanz	χ/nm^{-1}	λ_0/nm	$\sigma(\lambda_0)/\text{cm}^2$	λ_c/nm
CCl_4	0,165	220	1,85 (-19)*	275
CHCl_3	0,188	205	2,43 (-19)	255
CCl_3F	0,192	210	1,56 (-19)	260
CH_2Cl_2	0,191	195	2,70 (-19)	255
CHCl_2F	0,234	190	4,34 (-19)	240
CCl_2F_2	0,250	190	6,76 (-19)	240
CH_3Cl	0,224	190	1,33 (-19)	240
CH_2ClF	0,225	180	1,25 (-19)	230
CHClF_2	0,204	170	1,30 (-19)	225
CClF_3	0,237	195	5,60 (-22)	220
$\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$	0,194	200	1,23 (-19)	250
$\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$	0,199	185	1,63 (-19)	235
$\text{CF}_3-\text{CClF}_2$	0,195	175	3,74 (-20)	230
$\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	0,162	195	2,95 (-20)	245
CH_3-CCl_3	0,187	215	2,02 (-19)	255
$\text{CH}_3-\text{CClF}_2$	0,186	180	6,31 (-20)	230
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	0,228	200	1,17 (-20)	240
N_2O	0,213	205	1,90 (-20)	250

* Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

Die Gl. 9 kann auch dazu benutzt werden, um die Größe des Absorptionsquerschnittes für längere Wellenlängen als die hier untersuchten zu extrapolieren. Wenn man voraussetzt, daß sich das Absorptionsverhalten dieser Substanzen in gleicher Weise exponentiell wie im untersuchten Bereich fortsetzt, so erhält

man bei einer Wellenlänge z.B. von 310 nm die in Tab. 25 zusammengefaßten Werte, die kleiner als 10^{-25} cm^2 , zum Teil sogar erheblich kleiner als 10^{-30} cm^2 sind.

Tabelle 25: Voraussichtliche Absorptionsquerschnitte
bei $\lambda = 310 \text{ nm}$

	$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$		$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2$
CCl_4	6,6 (-26) *	$\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$	6,6 (-29)
CHCl_3	6,5 (-28)	$\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$	2,6 (-30)
CCl_3F	7,2 (-28)	$\text{CF}_3-\text{CClF}_2$	1,4 (-31) **
CH_2Cl_2	7,8 (-29)	$\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	2,4 (-28)
CHCl_2F	2,8 (-31)	CH_3-CCl_3	3,9 (-27)
CCl_2F_2	6,3 (-32)	$\text{CH}_3-\text{CClF}_2$	2,0 (-30)
CH_3Cl	2,8 (-31)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	1,5 (-31)
CH_2ClF	2,5 (-32)		
CHClF_2	5,1 (-32)	N_2O	3,7 (-30)
CClF_3	8,2 (-34)		

* Die zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben
** erhalten mit $\chi = 0,195 \text{ nm}^{-1}$, $\lambda_0 = 220 \text{ nm}$, $\sigma(\lambda_0) = 7,0 \times 10^{-22}$
die für die Extrapolation ($\lambda > 245 \text{ nm}$) realistischer sind als
die Daten in Tab 24, die hier $2,4 \times 10^{-28}$ ergeben.

Für Tetrachlormethan kann eine solche Abschätzung durch Extrapolation mit Gl. 9 durch den Absorptionsquerschnitt gestützt werden, den Rebbert und Ausloos⁽⁴⁸⁾ als Ergebnis ihrer Photolyseuntersuchungen bei $\lambda = 313,3 \text{ nm}$ mit $3,7 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$ angeben; der nach Gl. 9 für diese Wellenlänge geschätzte Wert beträgt $< 3,8 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$.

7. Diskussion der Temperaturabhängigkeit

Die Abb. 13 bis 33 zeigen die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Absorptionsspektren bei den beiden Temperaturen 298 K und 208 K. Es ist zu erkennen, daß der Unterschied in der Größe der Absorptionsquerschnitte, der durch die veränderte Temperatur ($\Delta T = 90$ K) hervorgerufen wird, in der Nähe des Absorptionsmaximums sehr klein ist, mit zunehmender Wellenlänge jedoch stärker hervortritt.

Um den beobachteten Temperatureffekt besonders deutlich darzustellen, wurde in den Abb. 36 bis 40 eine lineare Einteilung der Achsen gewählt. Aufgetragen ist hier für die jeweilige Wellenlänge das entsprechende Verhältnis (in %) des Absorptionsquerschnittes bei tiefer Temperatur (σ_T) zu dem Wert bei Zimmertemperatur (σ_{Ref}), die als Referenztemperatur dient. Die eingezeichneten Punkte sind den Tab. 7 bis 23, bzw. den durchgezogenen Kurven der zugehörigen Abbildungen entnommen. Zusätzlich sind zum Vergleich mit diesen Daten verfügbare Literaturwerte mit eingezeichnet.

Grundsätzlich ist für alle Substanzen zunächst ein ähnliches Verhalten in der Wellenlängenabhängigkeit festzustellen. Um ein Maß für die Größe der beobachteten prozentualen Abweichungen zum Zimmertemperaturwert zu gewinnen, sind diese für einen Temperaturunterschied von 90 K in Tab. 26 für verschiedene Wellenlängen und in Tab. 27 für die einzelne Wellenlänge $\lambda = 200$ nm zusammengefaßt. Sie werden im Anschluß an den Vergleich des in der vorliegenden Arbeit festgestellten Temperatureffektes mit Arbeiten anderer Autoren gemeinsam diskutiert.

CCl₄, CHCl₃, CCl₃F

Der Einfluß der Temperatur ist für die stark chlorhaltigen Verbindungen CCl₄, CHCl₃ und CCl₃F in Abb. 36 dargestellt. Vanlaethem-Meuree et al.⁴⁶⁾ haben bei $\Delta T = 17$ K ($T = 279$ K) temperaturabhängige Absorptionsquerschnitte für CCl₄ und CHCl₃ gefunden und als größte Abnahme gegenüber dem Zimmertemperaturwert 31 % für CCl₄ bei $\lambda = 236$ nm und 36 % für CHCl₃ bei $\lambda = 226$ nm erhalten. Im Falle von CCl₃F sind die Werte von Vanlaethem-Meuree et al.⁵⁴⁾ für $\Delta T = 41$ K kleiner als die übrigen Messungen für $\Delta T = 73$ K (Bass und Ledford⁵⁰⁾), $\Delta T = 84$ K (Chou et al.⁵⁷⁾) und $\Delta T = 90$ K (diese Arbeit). Als größte Abnahme wird in der vorliegenden Arbeit ≈ 50 % bei $\lambda = 230$ nm gefunden.

CH₂Cl₂, CHCl₂F, CCl₂F₂

Die Abnahme des Absorptionsquerschnittes bei tiefer Temperatur relativ zum Zimmertemperaturwert ist für die Methan-Derivate, die zwei Chloratome enthalten, in Abb. 37 dargestellt. Vanlaethem-Meuree et al.⁴⁶⁾ haben CH₂Cl₂ bei 279 K ($\Delta T = 17$ K) von 176 nm bis 216 nm (Abnahme 26 %) und CCl₂F₂ ebenfalls bei dieser Wellenlänge bei $\Delta T = 17$ K (Abnahme 12 %) und bei $\Delta T = 41$ K (Abnahme 50 %) untersucht. Bei $\Delta T = 90$ K konnte für CCl₂F₂ in der vorliegenden Arbeit der Meßbereich bis 205 nm ausgedehnt werden. Bei dieser Wellenlänge wird gegenüber dem von Bass und Ledford⁵⁰⁾ ($\Delta T = 73$ K) erhaltenen Wert ein ≈ 12 % kleinerer, gegenüber dem von Chou et al.⁵⁷⁾ ($\Delta T = 84$ K) ein 18 % kleinerer Wert gefunden. Bei $\lambda = 213,3$ nm haben Rebbert und Ausloos⁵⁶⁾

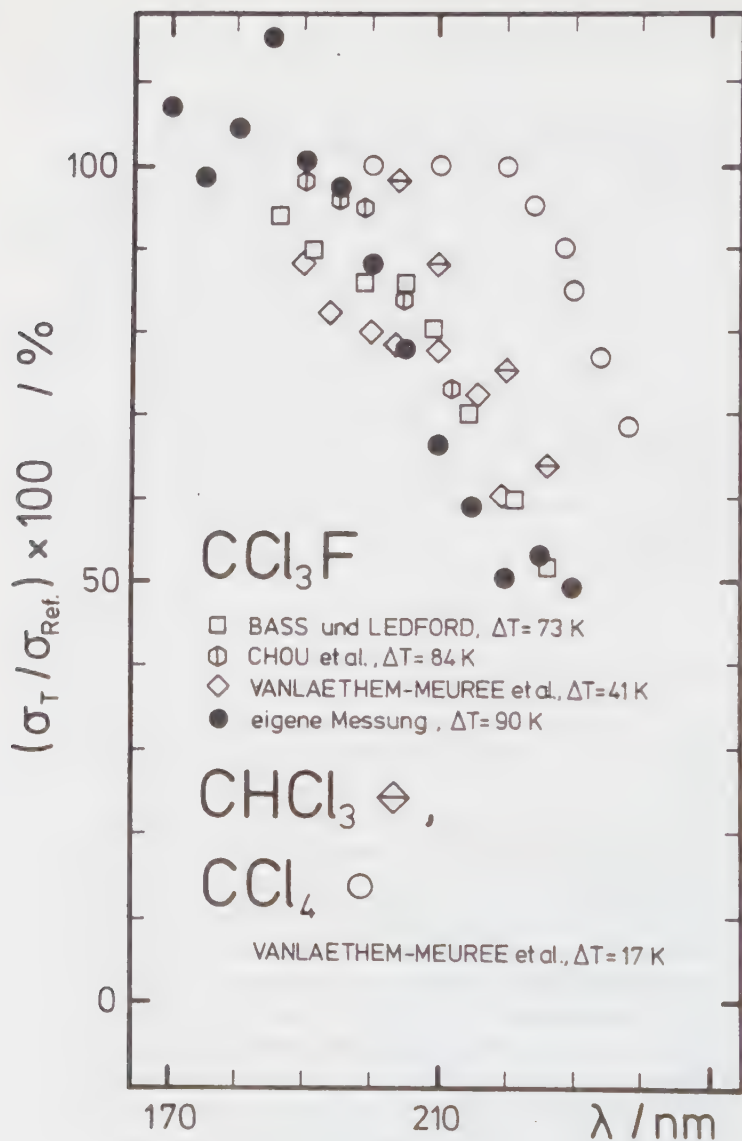


Abb. 36: Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsquerschnitte von CCl_4 , CHCl_3 und CCl_3F im Wellenlängenbereich von 170 nm bis 240 nm

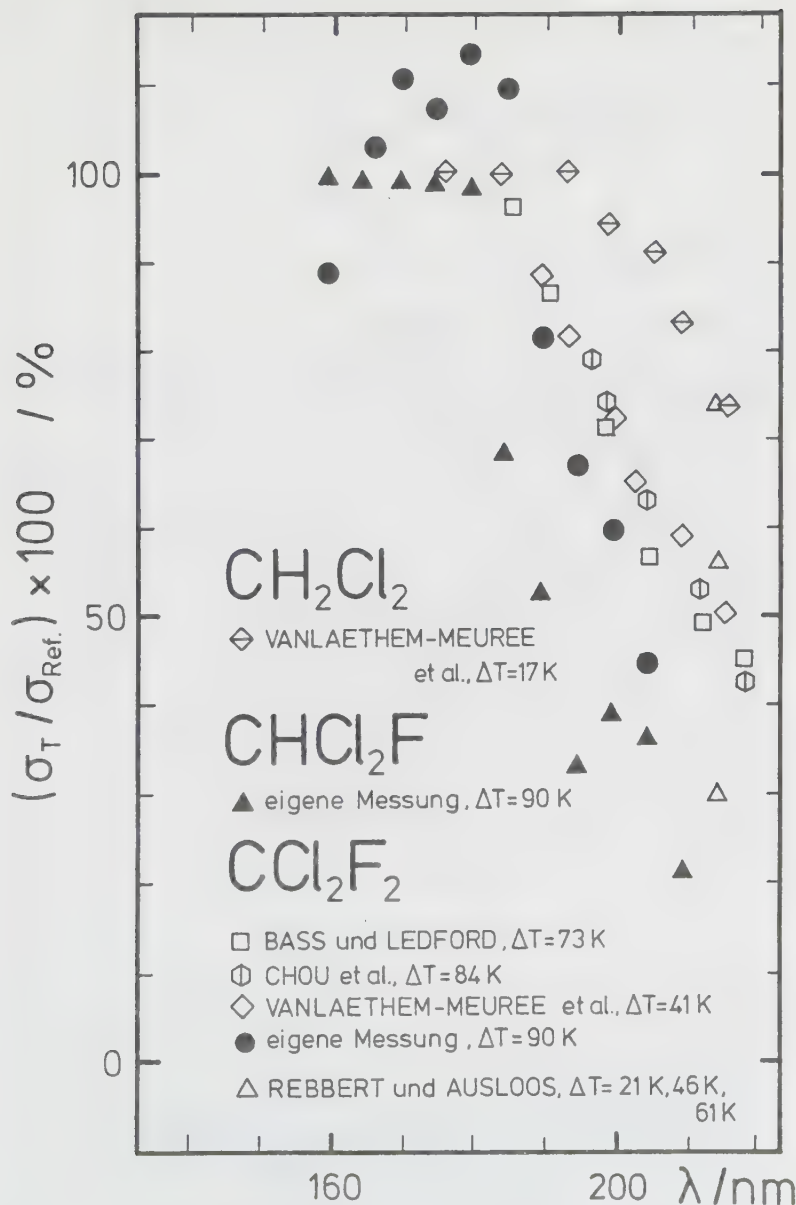


Abb. 37: Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsquerschnitte von CH_2Cl_2 , CHCl_2F und CCl_2F_2 im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 220 nm

aus Photolyseexperimenten für CCl_2F_2 Absorptionsquerschnitte bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und für $\Delta T = 21 \text{ K}$ eine Abnahme um 26 %, für $\Delta T = 46 \text{ K}$ eine Abnahme um 44 % und für $\Delta T = 61 \text{ K}$ eine Abnahme um 70 % festgestellt.

CH_3Cl , CH_2ClF , CHClF_2 , CClF_3

Für die Methan-Derivate mit nur einem Chloratom sind die Abnahmen des Absorptionsquerschnittes bei tiefer Temperatur in Abb. 38 dargestellt. Auffallend ist das sehr ähnliche Verhalten von CH_2ClF , CHClF_2 und CClF_3 für $\lambda < 200 \text{ nm}$. Für CH_3Cl tritt bei $\Delta T = 90 \text{ K}$ ein beobachtbarer Temperatureffekt erst für $\lambda > 185 \text{ nm}$ ein, für $\Delta T = 41 \text{ K}$ erst ab $\lambda > 206 \text{ nm}$, wie Vanlaethem-Meuree et al.⁴⁶⁾ gezeigt haben. Als größte Abnahme wird in der vorliegenden Arbeit bei $\lambda = 205 \text{ nm}$ für CHClF_2 ein Wert von $\approx 60 \%$, für CClF_3 ein Wert von 70 % gefunden, während von Vanlaethem-Meuree et al.⁵⁴⁾ bei $\Delta T = 41 \text{ K}$ im Wellenlängenbereich von 172 nm bis 200 nm kein Temperatureffekt festgestellt werden konnte. Bei CH_2ClF wird in der vorliegenden Arbeit für $\lambda = 200 \text{ nm}$ etwa 52 % und bei CH_3Cl für $\lambda = 215 \text{ nm}$ etwa 48 % Abnahme gegenüber dem Zimmertemperaturwert gefunden.

$\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$, $\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$, $\text{CF}_3-\text{CClF}_2$, $\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$,
 $\text{CH}_3-\text{CClF}_2$

Der Temperatureinfluß auf die Absorptionsquerschnitte der Ethan-Derivate ist in Abb. 39 dargestellt. Danach verhalten sich $\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$ und $\text{CH}_3-\text{CClF}_2$ für

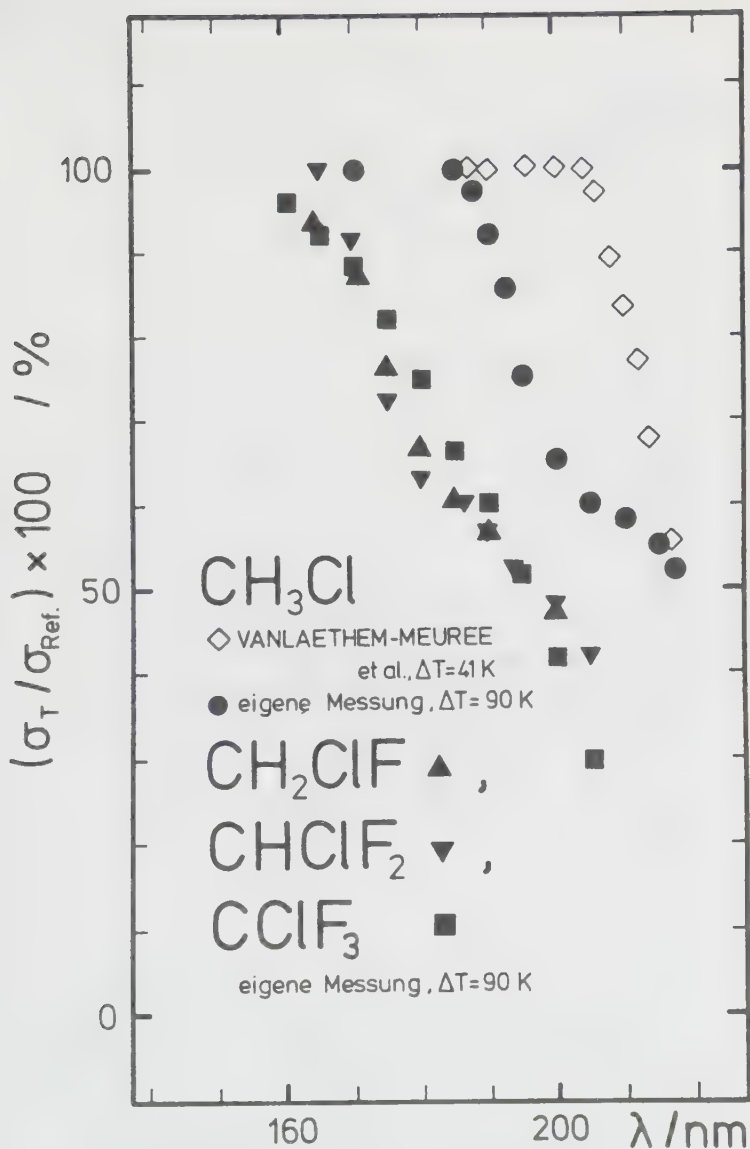


Abb. 38: Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsquerschnitte von CH_3Cl , CH_2ClF , CHClF_2 und CClF_3 im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 220 nm

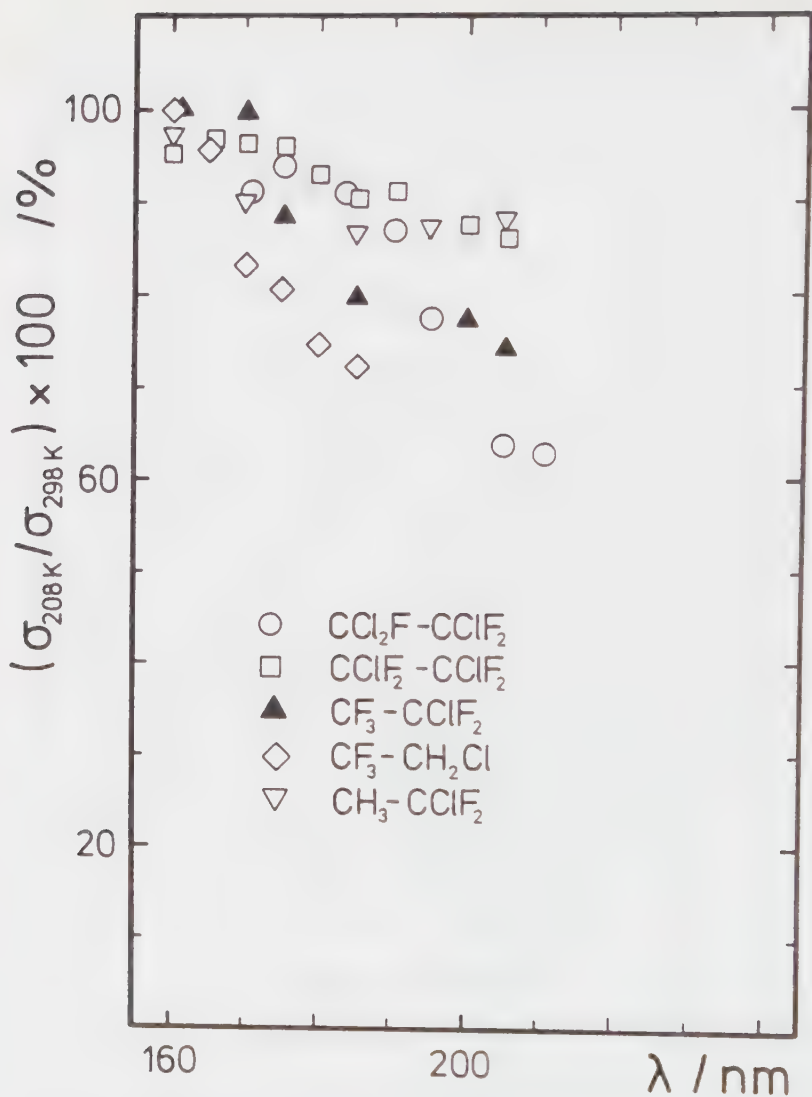


Abb. 39: Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsquerschnitte von $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$, $\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$, $\text{CF}_3-\text{CClF}_2$, $\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$ und $\text{CH}_3-\text{CClF}_2$ im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 210 nm

$\lambda < 205$ nm sehr ähnlich. Für $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$ ist der Einfluß der Temperatur um $\lambda = 200$ nm sehr deutlich, während für $\text{CF}_3-\text{CClF}_2$ und $\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$ eine größere Abnahme bereits für $\lambda > 170$ nm festzustellen ist.

N_2O
--

Eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zeigt auch das Absorptionsspektrum von N_2O im Wellenlängenbereich um 200 nm (Abb. 40). Bei $\lambda = 235$ nm wird in dieser Arbeit für $\Delta T = 90$ K eine Abnahme des Absorptionsquerschnittes gegenüber dem Zimmertemperaturwert um etwa 70 % gefunden. Zum Vergleich sind in Abb. 40 Werte von Selwyn et al.⁶⁵⁾ für $\Delta T = 33$ K und $\Delta T = 102$ K eingezeichnet, die die Vergrößerung der Abnahme bei größerem Temperaturunterschied zeigen. Gleichzeitig verschiebt sich der Beginn der beobachtbaren Abnahme zu kürzeren Wellenlängen, wie es auch am Beispiel von CH_3Cl (Abb. 38) zu ersehen ist.

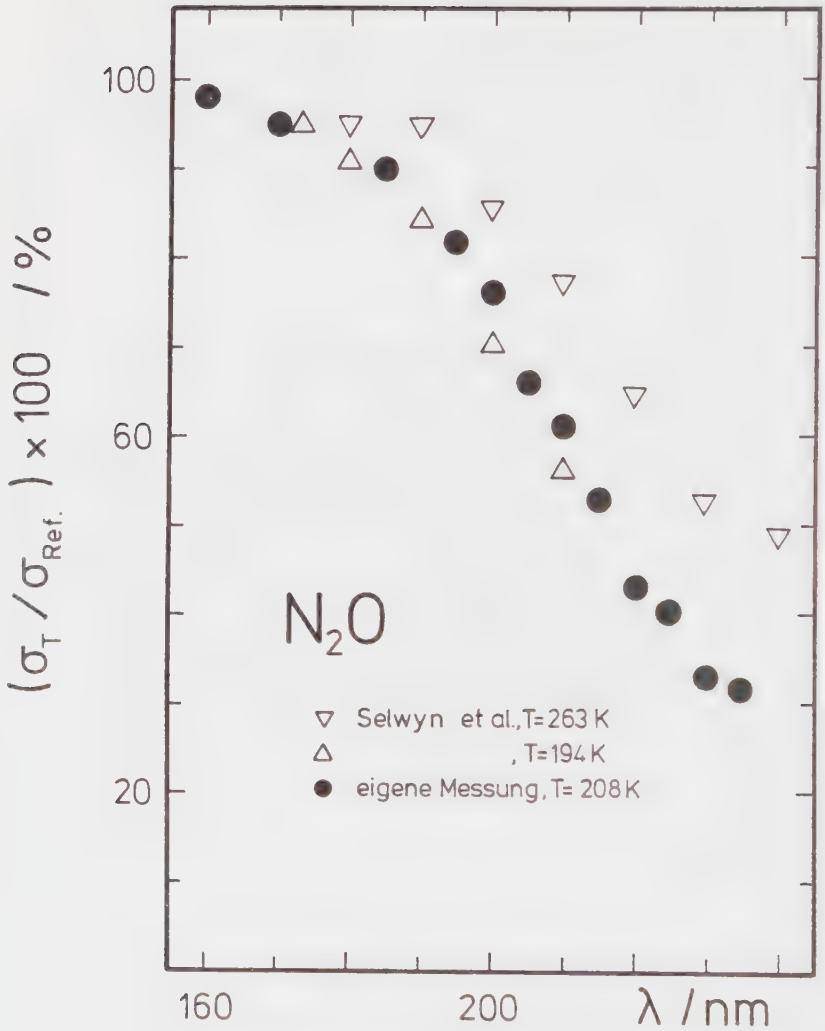


Abb. 40: Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsquerschnitte von N_2O im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 235 nm. Mit eingetragen sind Daten von Selwyn et al.⁶⁵⁾

Um das Ausmaß des Temperatureinflusses auf die Größe des Absorptionsquerschnittes zu kennzeichnen, sind in Tab. 26 die Wellenlängen zusammengestellt, bei denen der Unterschied zum Zimmertemperaturwert für $\Delta T = 90$ K jeweils 10 %, 20 % und 37 % ($\sim 100/e$) beträgt. Die Werte zeigen deutlich die allgemein zunehmende Verkleinerung des Absorptionsquerschnittes bei tiefer Temperatur an der langwelligen Flanke der Absorptionskurve.

Tabelle 26: Ausmaß des Temperatureinflusses
für $\Delta T = 90$ K

Abnahme um	10 % bei der Wellenlänge (in nm)	20 % bei der Wellenlänge (in nm)	37 % bei der Wellenlänge (in nm)
CCl_3F	197	204	212
CHCl_2F	182	184	185,5
CCl_2F_2	187	191	197
CH_3Cl	192	194	201
CH_2ClF			
CHClF_2 $\Rightarrow$	< 170	≈ 175	≈ 185
CClF_3			
$\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$	185	192	205
$\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$	185	-*	-
$\text{CF}_3-\text{CClF}_2$	174	185	-
$\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	167	176	-
$\text{CH}_3-\text{CClF}_2$	170	-	-
N_2O	185	196	206

* außerhalb des Meßbereiches

Erkennbar wird darüber hinaus die unterschiedliche Größe des Temperatureffektes bei den einzelnen Substanzen. So werden z.B. für CCl_3F die Wellenlängen 197 nm (10 %), 204 nm (20 %) und 212 nm (37 %);

für CHCl_2F dagegen die Wellenlängen 182 (10 %), 184 nm (20 %) und 185,5 nm (37 %) gefunden. Um den Temperatureffekt bei den unterschiedlichen Molekülen quantitativ zu vergleichen, sollen die Wellenlängen, bei denen die Verkleinerung gerade $1/e$ beträgt (letzte Spalte in Tab. 26) in Beziehung zur Wellenlänge des Absorptionsmaximums der jeweiligen Substanz gesetzt werden. Der Abstand vom Absorptionsmaximum (in nm), der bei einem bestimmten ΔT gefunden wird, kann dann als Maß für die Größe des Temperatureffektes gewählt werden. Auf diese Weise werden die folgenden Wellenlängendifferenzen gefunden, die eine Anordnung der Substanzen ermöglichen:

CCl_3F	32 nm	CHCl_2F	11 nm	CH_2ClF	25 nm	CH_3Cl	28 nm
		CCl_2F_2	20 nm	CHClF_2	34 nm		
				CClF_3	45 nm		
N_2O	24 nm						

Danach vergrößert sich bei Ersatz von Wasserstoff durch Fluor bei gleicher Anzahl von Chloratomen im Molekül und $\Delta T = 90$ K die Wellenlängendifferenz zum Maximum um etwa 10 nm. Je mehr Fluor im Molekül ist, desto weiter vom Maximum entfernt setzt der beobachtbare Temperatureffekt ein. Bei CHCl_2F tritt demnach der größte, bei CClF_3 der kleinste Temperatureffekt auf. N_2O erreicht eine ähnlich große Differenz wie CH_2ClF .

Der Vergleich des Temperatureffektes kann noch fortgesetzt werden, wenn bei einer bestimmten Wellenlänge die Abnahme des Absorptionsquerschnittes untersucht wird. Da für stratosphärische Modellrechnungen nun der Wellenlängenbereich um 200 nm von besonderem Interesse ist, hat diese Art des Vergleichs eine praktischere Bedeutung. Tab. 27 zeigt deshalb die prozentuale Verkleinerung des Absorptionsquer-

schnittes für $\Delta T = 90$ K und $\lambda = 200$ nm gegenüber dem Zimmertemperaturwert. Die Substanzen sind hier in der Reihenfolge des beobachteten Effektes angeordnet. Es ist zu erkennen, daß die Abnahme bei dieser Wellenlänge für die halogenierten Methane am schwächsten für CCl_3F (12 %) und am stärksten für CHCl_2F (62 %) in Erscheinung tritt. Für die Ethan-Derivate wird eine Abnahme zwischen 12 % und 35 % gefunden und für N_2O ein Wert von 24 %.

Tabelle 27: Prozentuale Verkleinerung des Absorptionsquerschnittes bei $T = 198$ K für $\Delta T = 90$ K zu niedrigen Temperaturen und $\lambda = 200$ nm

	%		%
CHCl_2F	62	$\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$	35*
CClF_3	58	$\text{CCl}_2\text{F-CClF}_2$	30
CHClF_2	52	$\text{CF}_3\text{-CClF}_2$	25
CH_2ClF	52	$\text{CClF}_2\text{-CClF}_2$	12
CCl_2F_2	40	$\text{CH}_3\text{-CClF}_2$	12
CH_3Cl	35		
CCl_3F	12	N_2O	24

* extrapolierter Wert

Es hat nicht an Versuchen^{57) 65)} gefehlt, die Temperatur- und Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionsquerschnittes im Bereich um 200 nm numerisch zu ermitteln. Es ist dann möglich, in Modellrechnungen zur Aufstellung atmosphärischer Höhenprofile die benötigten Werte sofort zu erhalten, ohne auf Messungen bei bestimmter Temperatur zurückgreifen zu müssen.

So haben Chou et al.⁵⁷⁾ für das Spektrum von CCl_2F_2 eine empirische Gleichung entwickelt, die die relative Änderung des Absorptionsquerschnittes bei tie-

fer Temperatur zum Zimmertemperaturwert ausdrückt und dafür drei Parameter B , λ_c und T_0 benötigt:

$$(\sigma_T / \sigma_{296 \text{ K}})_{\text{CCl}_2\text{F}_2} = \exp[B(\lambda - \lambda_c)(T - T_0)] \quad (10)$$

In diesem Ausdruck muß $B = +3,6 \times 10^{-4}$ gesetzt werden, wenn λ die Dimension nm hat. T_0 wird von Chou et al.⁵⁷⁾ mit 296 K und $\lambda_c = 184,9$ nm angegeben. Gl. 10 wurde von den Autoren für den Wellenlängenbereich von 193,2 nm bis 218,6 nm und für Temperaturen zwischen 296 K und 212 K überprüft. Für $T = 208$ K und $\lambda = 200$ nm wird von Gl. 10 eine Verkleinerung des Absorptionsquerschnittes gegenüber dem Referenzwert um 39 % vorhergesagt, die in guter Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit gefundenen Wert von 40 % ist (Tab. 27).

Ebenfalls durch Kurvenanpassung erhalten Selwyn et al.⁶⁵⁾ einen Ausdruck zur Berechnung des Absorptionsquerschnittes von N_2O in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Temperatur; für den 9 Parameter erforderlich sind:

$$[\ln \sigma(\lambda, T)]_{\text{N}_2\text{O}} = A_1 + A_2\lambda + A_3\lambda^2 + A_4\lambda^3 + A_5\lambda^4 + (T - 300) \exp(B_1 + B_2\lambda + B_3\lambda^2 + B_4\lambda^3) \quad (11)$$

mit	$A_1 = 68,21023$	$B_1 = 123,4014$
	$A_2 = -4,071805$	$B_2 = -2,116255$
	$A_3 = 4,301146 \times 10^{-2}$	$B_3 = 1,111572 \times 10^{-2}$
	$A_4 = -1,777846 \times 10^{-4}$	$B_4 = -1,881058 \times 10^{-5}$
	$A_5 = 2,520672 \times 10^{-7}$	

Diese aus den Meßdaten für N_2O empirisch bestimmten Konstanten besitzen jedoch keinerlei explizite spek-

trooskopische Bedeutung. Es erscheint bemerkenswert, daß $\ln \sigma$ in komplizierter Weise von der Wellenlänge abhängen soll, während die Temperaturabhängigkeit lediglich durch den Vorfaktor ausgedrückt wird. Ferner ist zu beachten, daß diese Funktion keine Extrapolation über den Meßbereich von Selwyn et al.⁶⁵⁾ hinaus erlaubt. Sie durchläuft für $T = 298 \text{ K}$ bei $\lambda = 263 \text{ nm}$ ein Minimum und steigt dann zu langen Wellenlängen hin rasch an. Zur Beschreibung des Absorptionsverhaltens von N_2O im troposphärisch bedeutsamen Bereich um 300 nm kann deshalb aus dieser Gleichung keine Aussage erhalten werden. Wird mit Gl. 11 das Verhältnis $\sigma_{208 \text{ K}}/\sigma_{298 \text{ K}}$ gebildet, so wird bei $\lambda = 234 \text{ nm}$ ein Minimum ($\frac{\sigma_{208 \text{ K}}}{\sigma_{298 \text{ K}}} = 0,248$) erhalten.

Auf eine Möglichkeit, die Temperaturabhängigkeit spektroskopisch begründet zu berechnen, wird in Kap. 9 näher eingegangen.

8. Diskussion der Absorptionsspektren

8.1 Qualitativer Vergleich der Absorptionskanten

Ein weiterer Vergleich der in der vorliegenden Arbeit gemessenen Absorptionsspektren aus der Reihe der halogenierten Alkane (Abb. 11 - 33) ist möglich, wenn man die Lage ihrer Absorptionskante auf der Wellenlängenskala betrachtet. Zur besseren Veranschaulichung können auch die Abb. 34 und 35 herangezogen werden. Es fällt auf, daß in diesen Auftragungen bei logarithmisch geteilter Ordinate für den Absorptionsquerschnitt und linearer Abszisse für die Wellenlänge alle Kurven zu langen Wellenlängen hin monoton und fast parallel abfallen. Deshalb ist es nun möglich, einen bestimmten "Anfangs"-Absorptionsquerschnitt in diesem Bereich festzulegen und daraufhin die Wellenlängen, bei denen dieser Wert erreicht wird, miteinander in Beziehung zu setzen. Daraus kann eine Aussage darüber abgeleitet werden, in welcher Reihenfolge die meßbare Absorption der einzelnen Substanzen "einsetzt". Wegen ihres Dampfdruckes und ihrer Absorptionseigenschaften können die einzelnen Verbindungen in Richtung auf lange Wellenlängen hin jedoch nur unterschiedlich weit untersucht werden. Als kleinster in allen Spektren vergleichbarer Absorptionsquerschnitt wurde deshalb $1 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$ gewählt. Die zu diesem Wert den Abb. 11 - 33, bzw. 34 und 35 entnommenen Wellenlängen sind in Tab. 28 zusammengestellt. Bei den Methan-Derivaten wird so die längste Wellenlänge für CCl_4 (267 nm) gefunden, die kürzeste für CClF_3 (202 nm). Werden die Substanzen wie in Tab. 28 nach der Größe der Wellenlänge angeordnet, so ist eine Gruppierung nach der Anzahl der Chloratome im Molekül deutlich erkennbar. Der Einfluß des Fluors auf die Lage der Absorptionskur-

ve drückt sich in einer Verschiebung der Absorptionskante zu kürzeren Wellenlängen hin aus und ist bei den Verbindungen, die nur ein Chloratom enthalten besonders ausgeprägt. So wird für CH_3Cl ein Wert von 223 nm, für CClF_3 von 202 nm erhalten. Um diese Überlegungen zu vervollständigen, können auch noch die Absorptionsspektren der Substanzen zum Vergleich herangezogen werden, die kein Chlor enthalten, also CH_4 , CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 und CF_4 . Diese von Edwards und Raymonda²⁴⁾ untersuchten Spektren erreichen den Absorptionsquerschnitt 10^{-22} cm^2 erst bei kürzeren Wellenlängen als 150 nm (CH_4) und 100 nm (CF_4).

Tabelle 28: Vergleich der Wellenlängen, bei denen der Absorptionsquerschnitt bei $T = 298 \text{ K}$ den Wert $1 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$ erreicht (Absorptionskante)

Substanz	λ/nm	Substanz	λ/nm
CCl_4	267	$\text{CH}_3\text{-CCl}_3$	256
		$\text{CCl}_2\text{F-CClF}_2$	236
CHCl_3	247		
CCl_3F	247	$\text{CClF}_2\text{-CClF}_2$	223
CH_2Cl_2	236	$\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$	231
CHCl_2F	227	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$	221
CCl_2F_2	227		
		$\text{CH}_3\text{-CClF}_2$	208
CH_3Cl	223	$\text{CH}_3\text{-CClF}_2$	215
CH_2ClF	212		
CHClF_2	206	N_2O	231
CClF_3	202		

Aus diesem vollständigen Datensatz für die Chlor-Fluor-Derivate des Methans lassen sich entsprechend der Anordnung der Substanzen in Tab. 1 folgende Regeln für den "Beginn" der Absorption im ultra-

violetten Bereich ableiten:

- a) mit abnehmender Anzahl der Chloratome im Molekül verschiebt sich die Absorptionskante zu wesentlich kürzeren Wellenlängen⁶⁷⁾;
- b) bei gleicher Anzahl von Chloratomen im Molekül tritt derselbe Effekt in abgeschwächter Form auf, wenn die Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt werden.

Von dieser Reihenfolge weichen bei dem (willkürlich) gewählten Absorptionsquerschnitt 10^{-22} cm² lediglich die beiden Substanzpaare mit hohem Chlorgehalt $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_3\text{F}$ und $\text{CHCl}_2\text{F}/\text{CCl}_2\text{F}_2$ ab, deren Spektren sich nicht sehr unterscheiden. Hier wurde jeweils dieselbe Wellenlänge als Absorptionskante gefunden.

Ein den Methan-Derivaten ähnliches Verhalten zeigen die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Ethan-Derivate. Auch bei den Spektren dieser Verbindungen wird der Einfluß der verschiedenen Substituenten sichtbar. So liegt die langwelligste Absorptionskante bei 256 nm ($\text{CH}_3\text{-CCl}_3$), während die am weitesten auf kurze Wellenlängen hin verschobene bei 208 nm ($\text{CF}_3\text{-CClF}_2$) gefunden wird. Eine Ausnahme bildet offenbar das Substanzpaar $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}/\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$. Hier wird für die Verbindung, die kein Fluor enthält, die kürzere Wellenlänge als Absorptionskante gefunden, während $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$ bei längeren Wellenlängen größere Absorption zeigt.

Eine weitere, ebenfalls qualitative Möglichkeit, die Absorptionsspektren zu vergleichen, besteht in der Angabe der Absorptionsquerschnitte am Maximum der jeweiligen Kurve. Diese Werte sind für die halogenierten Methane in Tab. 29 zusammengestellt.

Auch hier zeigt sich ein ähnlicher Trend wie der soeben beschriebene, wenn auch nicht so ausgeprägt. Der höchste Wert wird von CCl_4 ($1,01 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$) erreicht, der niedrigste von CClF_3 , dessen Absorptionsquerschnitt am Maximum nach Doucet et al.⁵²⁾ $2,29 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ beträgt.

Im Absorptionsspektrum von Distickstoffmonoxid wird ein Absorptionsquerschnitt von 10^{-22} cm^2 bei $\lambda = 231 \text{ nm}$ erreicht. Der maximale Absorptionsquerschnitt beträgt $1,45 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ (s.a. Tab. 29).

Die Anordnung der Absorptionsspektren nach den genannten Regeln kann quantitativ begründet werden, wenn spektroskopische Überlegungen herangezogen werden. Dies soll im nächsten Abschnitt erfolgen.

8.2 Bestimmung des Übergangsmomentes aus den Absorptionsspektren

Im folgenden soll nun untersucht werden, welche spektroskopischen Informationen den Absorptionsspektren (Abb. 11 - 33) entnommen werden können. Dazu ist es notwendig, die Bestimmung der spektroskopischen Größen^{68) - 70)}, die hier benutzt werden, zu erläutern.

Kennzeichnend für den ultravioletten Wellenlängenbereich sind breite Absorptionsbanden in den Molekülspektren, die durch Elektronenanregung hervorgerufen werden. Deshalb reichen offenbar die Maximalwerte der Absorptionsquerschnitte allein nicht aus, um die beobachteten Strukturen miteinander zu vergleichen. Darüber hinaus machen die Absorptions-

querschnitte keine Aussage über die für den jeweiligen Übergang erforderliche Anregungsenergie. Es ist deshalb sinnvoll, die Absorptionskurve als Verteilungsfunktion der Anregungsenergien anzusehen, die den betreffenden Übergang ermöglichen. Ein Maß für die absorbierte Lichtintensität ist dann durch das Integral über die gesamte Absorptionsbande gegeben, das als Fläche unter der energieabhängigen (nicht wellenlängenabhängigen) Absorptionskurve erhalten wird. Es wird als integrale Absorption oder integrierter Absorptionskoeffizient bezeichnet. Es ist:

$$\int \epsilon(\nu) d\nu \approx \epsilon_{\max} \cdot \Delta\nu_{1/2} = 10^{-3} (\ln 10)^{-1} \cdot N_A \cdot \sigma_{\max} \cdot \Delta\nu_{1/2} \quad (12)$$

$$= 2,616 \times 10^{20} \cdot \sigma_{\max} \cdot \Delta\nu_{1/2} \quad / \text{cm mol}^{-1} \quad (12 a)$$

In dieser Beziehung ist N_A die Avogadro-Zahl, $\epsilon_{\max}$ der dekadische Absorptionskoeffizient in der Einheit $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ am Maximum der Absorptionsbande, $\sigma_{\max}$ der entsprechende Wert als Querschnitt in cm^2 und $\Delta\nu_{1/2}$ die geschätzte Halbwertsbreite der Absorptionsbande in cm^{-1} .

Eine derartige Abschätzung der integralen Absorption setzt eigentlich eine einzelne Bande mit symmetrischem Profil voraus. Wenn diese nicht in solch einer Form zu erhalten ist, weil zu kürzeren Wellenlängen andere Vorgänge im Molekül die Absorption bewirken, ist der erhaltene Wert zwar nur eine Näherung, kann aber innerhalb eines konsistenten Datensatzes dennoch zu Vergleichen herangezogen werden.

Mit Hilfe des integrierten Absorptionskoeffizienten können nun weitere charakteristische spektroskopische Größen berechnet werden. Dazu gehört die Oszillatorenstärke f_{ba} , die eine dimensionslose Ver-

haltzniszahl ist. Sie gibt für einen Übergang $b \leftarrow a$ an, wie groß die absorbierte Lichtintensität eines Teilchens im Vergleich zu einem Modellsystem ist, das aus einem Elektron in einem idealen kugelsymmetrischen Oszillatorpotential besteht. Diese Größe der Absorptionswirksamkeit wird ausgedrückt durch:

$$f_{ba} = \frac{\ell_n 10}{9 \times 10^{15} \pi} \times \frac{m \cdot c^2}{N_A e^2} \times F \times \int \epsilon(\nu) d\nu \quad (13)$$

In dieser Gleichung sind m die Masse des Elektrons in g und e dessen Ladung in Coulomb, c die Lichtgeschwindigkeit in $cm\ s^{-1}$, N_A die Avogadro-Zahl und F ein Korrekturfaktor, der den Brechungskoeffizienten der Substanz berücksichtigt. Für Messungen in der Gasphase kann $F = 1$ gesetzt werden. Damit wird:

$$f_{ba} = 4,315 \times 10^{-9} \int \epsilon(\nu) d\nu \quad (13a)$$

Die Banden- oder Dipolstrke $\vec{D}$ gibt das Verhaltznis zwischen integriertem Absorptionskoeffizienten und maximaler Anregungsenergie an und ermöglicht damit den direkten Vergleich von Übergängen in Absorptionsspektren. Sie ist quantenmechanisch gesehen ein Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit, daß in einem Molekül ein Übergang zwischen zwei Zuständen stattfindet. Es ist

$$|\vec{D}| = \frac{\ell_n 10}{2,4 \times 10^{9\pi^3}} \times \frac{h \cdot c}{N_A} \times \frac{1}{\nu_{max}} \int \epsilon(\nu) d\nu \quad (14)$$

$$= 1,0206 \times 10^{-61} \times \frac{1}{\nu_{max}} \int \epsilon(\nu) d\nu / C\ m^2 \quad (14a)$$

Die Quadratwurzel aus dem Betrag der Bandenstärke $|\vec{D}|$ ergibt das Übergangsmoment $|\vec{R}|$ für den betreffenden

Absorptionsvorgang, das die Änderung der Ladungsverteilung während der Elektronenanregung ausdrückt:

$$|\vec{R}| = \sqrt{D} = 3,1947 \times 10^{-31} \times \left[\frac{1}{v_{\max}} \int \epsilon(v) dv \right]^{1/2} / \text{C} \cdot \text{m} \quad (15)$$

bzw., wenn die Ladung in elektrostatischen Einheiten ausgedrückt wird:

$$|\vec{R}| = 9,5767 \times 10^{-2} \times \left[\frac{1}{v_{\max}} \int \epsilon(v) dv \right]^{1/2} / \text{Debye} \quad (15 a)$$

Für die in der vorliegenden Arbeit diskutierten chlorierten Methan-Derivate und Distickstoffmonoxid sind diese Größen (integrale Absorption, Oszillatorstärke, Übergangsmoment) in Tab. 29 zusammengestellt. Die Ausgangsdaten zur Berechnung wurden den Absorptionsspektren, Abb. 11 - 24, 33 und Tab. 6 - 15, 23, entnommen. War dies nicht möglich, weil das Absorptionsmaximum erst bei kürzeren Wellenlängen ($\lambda < 160 \text{ nm}$) als den hier untersuchten erreicht wird, wie im Falle von CClF_3 , CHClF_2 und CH_2ClF , wurden die entsprechenden Werte der Arbeit von Doucet et al.⁵²⁾ entnommen.

Aus den Werten für die integrale Absorption und für die Oszillatorstärken, die in Tab. 29 zusammengestellt sind, kann abgeleitet werden, daß es sich bei den untersuchten Elektronenbanden um verbotene Übergänge im jeweiligen Molekül handelt. Für uneingeschränkt erlaubte Übergänge ist nämlich $f_{ba} = 1$ und damit nach Gl. 13 a das Integral $\int \epsilon(v) dv \approx 2 \times 10^{11} \text{ cm mol}^{-1}$. Ein Vergleich der Zahlenwerte zeigt, daß für die untersuchten Substanzen erheblich niedrigere Werte erhalten werden. So liegt die gefundene Oszillatorstärke im Bereich von 0,0574 (CCl_4) bis 0,036 (CClF_3) und 0,011 (N_2O).

Tabelle 29; Abschätzung spektroskopischer Größen aus den UV-Absorptionsspektren der chlorierten Methan-Derivate und Distickstoffmonoxid

	$\sigma_{\text{max}}/\text{cm}^2$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\Delta\nu_{1/2}/\text{cm}^{-1}$	$\int \epsilon(\nu) d\nu$ $/10^9 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	$f_{\text{ba}}/10^{-2}$	$\frac{1}{\nu_{\text{max}}} \int \epsilon(\nu) d\nu$ $/10^3 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	$ R /\text{Debye}$
CCl_4	1,01 (-17)*	175,4	5035	13,30	5,74	233,3	1,46***
CHCl_3	3,80 (-18)	176,5	6359	6,32	2,73	111,6	1,01
CCl_3F	3,00 (-18)	180,0	7761	6,09	2,72	109,5	1,00
CH_2Cl_2	1,87 (-18)	174,0	8567	4,19	1,81	72,8	0,82
CHCl_2F	1,76 (-18)	174,5	7668	3,53	1,52	61,5	0,75
CCl_2F_2	1,92 (-18)	177,0	6332	3,18	1,37	56,2	0,72
CH_3Cl	1,20 (-18)	172,7	5321	1,67	0,72	28,8	0,51
CH_2ClF	4,82 (-19)**	160,0**	11343	1,43	0,62	22,9	0,46
CHClF_2	4,59 (-19)**	151,0**	11495	1,38	0,60	20,9	0,44
CClF_3	2,29 (-19)**	140,0**	14024	0,84	0,36	11,7	0,33
N_2O	1,45 (-19)	182,0	6592	0,25	0,11	4,5	0,20

* Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

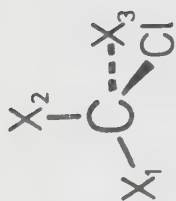
** Werte sind der Arbeit von Doucet et al.^{5,2)} entnommen

*** 1 Debye = $3,3359 \times 10^{-30}$ C m

Entsprechend liegt die integrale Absorption ebenfalls etwa zwei Größenordnungen unter dem Vergleichswert. Auf die Begründung des Übergangsverbots wird in Abschnitt 8.3 näher eingegangen. Aus Tab. 29 kann ferner entnommen werden, daß die Oszillatorstärken mit zunehmendem Chlorgehalt im Molekül anwachsen. Da die Oszillatorstärke die (theoretische) Zahl der "effektiven" Dispersionselektronen angibt, deutet dieser Befund darauf hin, daß die untersuchten Absorptionsbanden der halogenierten Methane durch Anregung der Elektronen am Chloratom zustande kommen. Dieser Gedanke kann weiter verfolgt werden, wenn das nach Gl. 15/15 a aus der integralen Absorption berechnete Übergangsmoment als Funktion der Substituenten am Kohlenstoffatom aufgetragen wird (Abb. 41). Hier wird deutlich, daß es die Chloratome sind, die eine eindeutige Zuordnung erlauben, denn gegenüber der Abhängigkeit von der Anzahl der Wasserstoff- und Fluoratome verläuft das Übergangsmoment augenscheinlich linear mit der Anzahl der Chloratome im Molekül. Dies kann dahingehend interpretiert werden, daß jedes Chloratom einen gleichen Beitrag zur Änderung des Dipolmomentes bei diesem Übergang leistet und diese Beiträge additiv sind. Als Steigung der Geraden in Abb. 41 wird 0,365 Debye ($\sim 1,218 \times 10^{-30}$ C m) je Chloratom erhalten. Dieser Wert entspricht anschaulich in Moleküldimensionen der Verschiebung einer Elementarladung ($1,60219 \times 10^{-19}$ C) um etwa 0.08 Å, das sind etwa 5 % der durchschnittlichen C-Cl Bindungslänge in diesen Molekülen.

Zum Vergleich mit den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Werten sind in Abb. 41 Punkte eingezeichnet, die aus den von Russell et al.²⁵⁾ angegebenen Daten (Oszillatorstärken und Wellenzahlen der Absorptionsmaxima für CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CCl_4) nach Gl.

ÜBERGANGSMOMENT



wo $X_1, X_2, X_3 = H, Cl$ oder F

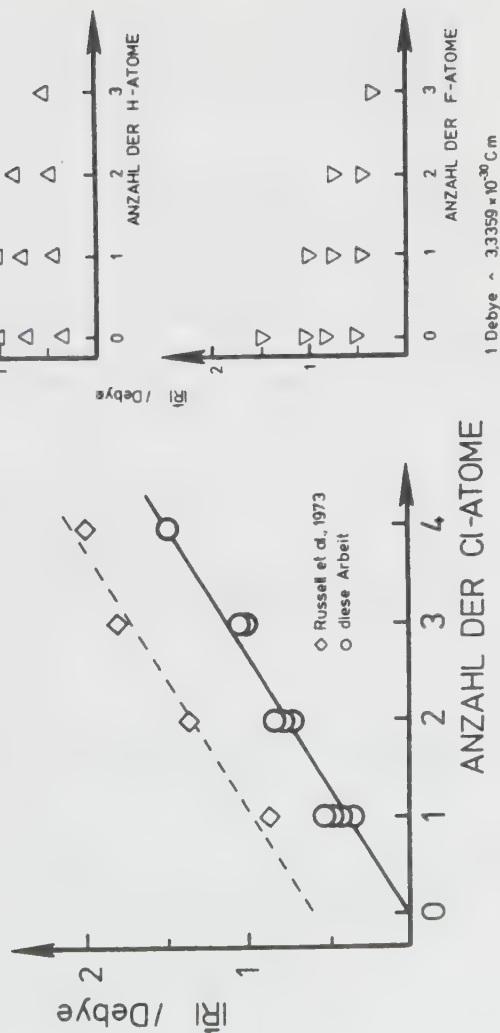


Abb. 41: Übergangsmomente für die $\sigma^* \leftarrow n_{Cl}$ -Absorption der halogenierten Methan-Derivate

15/15 a berechnet wurden. Den Punkten kann zwar eine Gerade mit derselben Steigung angepaßt werden, jedoch verläuft diese Gerade (in Abb. 41 gestrichelt eingezeichnet) nicht durch Null. Da das Übergangsmoment für den untersuchten Übergang aber für Substanzen ohne Chlor verschwinden muß, läßt dies wohl auf eine systematische Abweichung der von Russell et al.²⁵⁾ ermittelten Zahlenwerte schließen.

Die Werte für das Übergangsmoment in Tab. 29 nehmen ab, wenn bei konstanter Anzahl von Chloratomen im Molekül der Wasserstoff durch Fluor ersetzt wird. Dieser Trend entspricht der Reihenfolge, die auch bei den Absorptionskanten (Tab. 28) gefunden wurde und sich dort in einer Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen äußert. Die in Tab. 29 zusammengestellten Übergangsmomente können demnach entsprechend Tab. 1 angeordnet werden.

Für N_2O wurde ein Übergangsmoment von 0,203 Debye erhalten ($\sim 6,77 \times 10^{-31} \text{ C m}$) und eine Oszillatorstärke von $1,1 \times 10^{-3}$. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem, der nach Daten von Rabalais et al.⁶⁶⁾ ($\epsilon_{\text{max}} = 37 \text{ dm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu_{1/2} = 7400 \text{ cm}^{-1}$) erhalten wird ($1,18 \times 10^{-3}$).

Für die in dieser Arbeit untersuchten Spektren der Ethan-Derivate ist eine Berechnung entsprechend Tab. 29 nicht möglich, weil ihre Maxima bedeutend breiter sind als die der Methan-Spektren. Deshalb sind im Wellenlängenbereich um 200 nm zu wenig Informationen aus den Spektren zu erhalten.

8.3 Spektroskopische Erklärung der beobachteten Spektren

Der elektronische Übergang, auf dem die ersten langwelligeren UV-Absorptionsmaxima der halogenierten Alkane beruhen, besteht in der Anhebung eines der nichtbindenden (lone pair) Elektronen am Chloratom in ein antibindendes Orbital⁷¹⁾. In der Kurzform wird dies durch die Schreibweise $(\text{C-Cl})^* \leftarrow \overline{\text{Cl}}$ oder durch $\sigma^* \leftarrow n$ ausgedrückt. Zur Deutung dieses Übergangs können Symmetrieüberlegungen für den Vorgang der Anregung am Ort des Chloratoms herangezogen werden⁷²⁾. Das p-Orbital am Chloratom ist räumlich in x, y und z-Richtung entartet. Da nun das p_z -Orbital in dieselbe Raumrichtung weist wie das σ^* -Orbital (die p_x - und p_y -Orbitale stehen senkrecht zur C-Cl Bindung), erhält der gesamte elektronische Übergang einen wesentlichen Beitrag von dem lokalen $(3p_z)_{\text{Cl}} \leftarrow (3p_x, 3p_y)_{\text{Cl}}$ -Übergang. Eine solche p-p-Anregung ist wegen der lokalen sphärischen Symmetrie des Chloratoms verboten, weil die Matrixelemente des Dipolmomentoperators verschwinden. Optisch erlaubte Übergänge treten nach dieser von Laporte aufgestellten Auswahlregel nur zwischen Niveaus ungleicher Parität auf. Diese Regel gilt streng für Atome und Moleküle, die ein Symmetriezentrum besitzen. Dadurch ist zu verstehen, weshalb die hier beobachteten Absorptionsintensitäten relativ schwach sind.

Einen Hinweis darauf, daß es sinnvoll ist, die Anregung des Alkan-Moleküls auf diese Weise zu erklären, gibt auch eine ab-initio Berechnung, auf die im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird.

Beim Distickstoffmonoxid wird die Absorptionsbande

um 182 nm durch einen $^1\Delta_u \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ -Übergang⁶⁶⁾ hervorgerufen, der wegen der Auswahlregel $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ verboten, aber ebenso wie bei den Alkanspektren spin-erlaubt ist.

8.4 Berechnung von Energieniveaus in halogenierten Methanen

Mit Hilfe aufwendiger Rechenprogramme ist es möglich, Informationen über die Energieabstände von Molekülorbitalen zu erhalten. Der Grundgedanke der "self-consistent-field"-Methode (SCF) von Hartree und Fock ist, daß jedes Elektron, das sich im elektrostatischen Feld der jeweiligen Atomkerne und der übrigen Elektronen bewegt, einen bestimmten Beitrag zur radialen Ladungsverteilung leistet und einen zusätzlichen Anteil zur potentiellen Energie des Systems beisteuert. Beide Größen - Ladung und potentielle Energie - werden in die Schrödinger-Gleichung eingesetzt. Durch iterative Berechnung wird versucht, den Unterschied der mit diesen Größen berechneten Gesamtenergie in zwei aufeinanderfolgenden Schritten hinreichend klein zu erhalten. Werden dann die Werte für Ladung und potentielle Energie des Elektrons zur Berechnung des elektrostatischen Feldes benutzt, so wird jeweils dasselbe Ergebnis erhalten, das Feld ist dann "self-consistent".

Diese Berechnungsmethode kann so erweitert werden, daß zunächst eine SCF-Rechnung für den Rumpf des Teilchens (d.h. für positives Ion) durchgeführt und dann ein zusätzliches äußeres Elektron berücksichtigt wird. Dessen mögliche Zustände im vorher be-

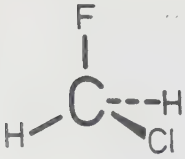
rechneten (= eingefrorenen) Feld des Rumpfes werden bestimmt ("frozen core"-Methode). Dieses Berechnungsverfahren eignet sich deshalb besonders für Rydberg-Zustände.

Nach beiden Methoden wurden für die Moleküle CH_3F , CH_3Cl , CH_2F_2 , CH_2Cl_2 und CH_2ClF solche Rechnungen durchgeführt⁷³⁾, um auf theoretischer Grundlage Aussagen über die Lage von Energieniveaus dieser Moleküle zu erhalten. Als maximale Anregungsenergie für den $\sigma^* + n_{\text{Cl}}$ -Übergang liefert die SCF-Rechnung den Wert 7,04 eV ($\wedge 56792 \text{ cm}^{-1}$ $\wedge 176 \text{ nm}$) für CH_3Cl , 7,45 eV ($\wedge 60099 \text{ cm}^{-1}$ $\wedge 166,4 \text{ nm}$) für CH_2Cl_2 und 7,25 eV ($\wedge 58486 \text{ cm}^{-1}$ $\wedge 171 \text{ nm}$) für CH_2ClF . Diese Werte können recht gut mit den in dieser Arbeit experimentell gefundenen Daten verglichen werden. So wird der Abstand der nichtbindenden Orbitale n_{Cl} des Chloratoms von dem antibindenden $\sigma_{\text{C-Cl}}^*$ -Molekülorbital aus der Lage der Absorptionsmaxima erhalten und bewegt sich z.B. für Wellenlängen von 160 nm bis 200 nm im Energiebereich von 7,75 eV bis 6,2 eV (Tab. 29). Im einzelnen wurde so für das erste langwellige Absorptionsmaximum bei CH_3Cl 7,18 eV ($\wedge 57921 \text{ cm}^{-1}$, $\wedge 172,7 \text{ nm}$), bei CH_2Cl_2 7,13 eV ($\wedge 57518 \text{ cm}^{-1}$ $\wedge 174,0 \text{ nm}$) und bei CH_2ClF 7,75 eV ($\wedge 62500 \text{ cm}^{-1}$ $\wedge 160 \text{ nm}$) gefunden. Die Frozen-core-Methode liefert demgegenüber erwartungsgemäß höhere Werte, und zwar 8,02 eV für CH_3Cl , 8,43 eV für CH_2Cl_2 und 8,31 eV für CH_2ClF . Der Energiebereich, in dem bei den Rechnungen die nichtbindenden Orbitale des Chloratoms gefunden werden, erstreckt sich über etwa 0,5 eV. Für die beiden Fluormethane CH_3F und CH_2F_2 werden aus den Rechnungen für den niedrigsten $\sigma_{\text{C-F}}^* + n_{\text{F}}$ -Übergang die Wertepaare 10,27 eV/11,37 eV und 11,57 eV/12,21 eV erhalten. Diese berech-

neten Energien (entspr. gilt auch für CH_2ClF) sind somit ungefähr 3 eV größer als die der entsprechenden Übergänge von den nichtbindenden Orbitalen des Chloratoms aus und werden von diesen nicht beeinflusst. Im ähnlichen Abstand von den n_{Cl} -Orbitalen werden die σ -Valenzorbitale der Bindungen C-H, C-F und C-Cl gefunden. Dieser Energieunterschied von 3 eV reicht offenbar aus, um in dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten Wellenlängenbereich ($\lambda > 160 \text{ nm}$ $\wedge E < 7,75 \text{ eV}$) wirklich isolierte $\sigma^* + n_{\text{Cl}}$ -Übergänge stattfinden zu lassen. Der niedrigste Übergang der Art Rydberg + n_{Cl} wird für CH_3Cl aus der Rechnung mit 7,36 eV ($\wedge 186 \text{ nm}$) erhalten. Im Absorptionsspektrum (Abb. 23 und 24) wird bei $\lambda = 160 \text{ nm}$ ($\wedge 7,75 \text{ eV}$) in nur 0,39 eV Differenz gegenüber dem berechneten Wert eine außerordentlich starke Absorption gefunden, die demnach einem solchen (erlaubten) Übergang zuzuordnen ist.

Das Ergebnis der Energieniveauberechnung ist schematisch in Abb. 42 dargestellt. Dieses Bild gibt die Größenverhältnisse wieder, wie sie am ehesten für ein Molekül wie das CH_2ClF zutreffen. Als Nullpunkt auf der Energieskala wurde die Lage des 1. Ionisierungspotentials gewählt, dessen Größe durch die Rechnung ebenfalls in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten gefunden wird ($\sim 12 \text{ eV}$; experimenteller Wert: $11,9 \text{ eV}^{(2)}$).

Berechnet wurden weiterhin die Übergangsmomente für den $\sigma_{\text{C-Cl}}^* + n_{\text{Cl}}$ -Übergang. So werden für CH_3Cl 0,33 Debye ($\wedge 1,1 \times 10^{-30} \text{ C m}$) und für CH_2ClF 0,38 Debye ($\wedge 1,27 \times 10^{-30} \text{ C m}$), erhalten, die sich recht gut mit dem Mittelwert von 0,365 Debye ($\wedge 1,22 \times 10^{-30} \text{ C m}$) je Chloratom (Abb. 41) vergleichen lassen. Für CH_2Cl_2 ist die Übereinstimmung nicht so gut. Es ergibt sich aus der Rechnung ein Wert von



RELATIVE LAGE VON ENERGIENIVEAUS IN HALOGENIERTEN METHANEN

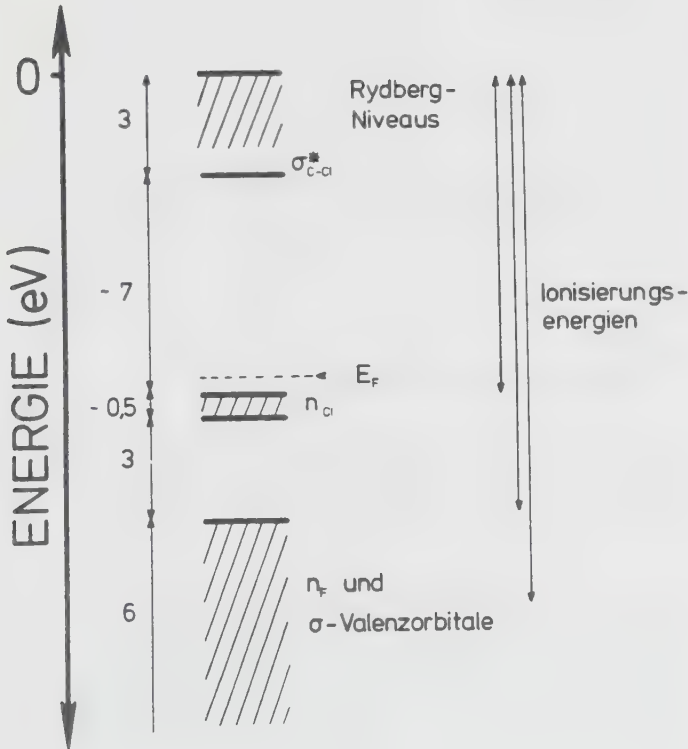


Abb. 42: Relative Lage von Energieniveaus (Ausschnitt) in chlorierten Methan-Derivaten (nach⁷³⁾, Abstand $\sigma^* + n_{Cl}$: diese Arbeit). Die Schraffur bezeichnet Bereiche diskreter Energieniveaus. E_F bedeutet Fermikante und drückt aus, wie weit im neutralen Molekül die Energieniveaus besetzt sind.
1 eV $\sim$ 8067 cm⁻¹

1,05 Debye, während experimentell für diese Substanz 0,82 Debye gefunden wird. Der Grund für die Abweichung kann in der Anzahl der für die Berechnung benutzten Basisfunktionen liegen⁶⁰⁾. Gegenüber den ein Chloratom enthaltenden Molekülen wurde sie möglicherweise zu niedrig angesetzt.

Für CCl_3F wird in dieser Arbeit das Maximum mit 180 nm ($\sim 6,89$ eV) angegeben (Tab. 29). Peyerimhoff und Buenker⁷⁴⁾ geben einen berechneten Wert von 7 eV an, den sie aus MRD CI-Rechnungen erhalten haben. Diese ab initio-Methode bestimmt die Konfigurationswechselwirkung auf der Grundlage mehrerer Referenzfunktionen (multiple reference doubles).

8.5 Experimentelle Befunde zur Photolyse

Photolyseexperimente mit chlorierten Alkan-Derivaten im Wellenlängenbereich um 200 nm zeigen, daß als Primärprozeß die Dissoziation in ein Chlorradikal und den Alkylrest erfolgt ($\phi_{(1\text{ Cl})} = 1$). Rebbert⁷⁵⁾ hat dies für die Moleküle CCl_4 , CCl_3F und CCl_2F_2 bei einer Wellenlänge von 213,9 nm nachgewiesen. Bei 163,3 nm findet er dagegen die Quantenausbeuten $\phi_{(1\text{ Cl})} = 0,43$, 0,53 und 0,67 für diese Substanzen. Aus der Analyse der Produkte schließt er bei kürzeren Wellenlängen auf die Bildung von Carbenradikalen und die Abspaltung von 2 Chloratomen. Die Photolyse von CHCl_2 wurde von Rebbert et al.⁷⁶⁾ ebenfalls bei den Wellenlängen 213,9 nm und 163,3 nm untersucht. Bei beiden Wellenlängen wurde eine Quantenausbeute von 0,9 bis 1,0 für die Bildung von Cl-Radikalen gefunden. Kürzlich haben Shold und

Ausloos⁷⁷⁾ die Dissoziation von C_2H_5Cl und C_2D_5Cl bei 184,9 nm untersucht und bei dieser Wellenlänge eine Quantenausbeute $\phi_{(1\ Cl)} = 0,9$ erhalten.

Der Primärschritt bei der Photolyse von N_2O wird von Okabe⁷⁸⁾ diskutiert. Danach kann als gesichert gelten, daß im Bereich um 200 nm N_2 und angeregte Sauerstoffatome ($O(^1D)$) als Produkte entstehen.

8.6 Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kap. 8

Die in den letzten Abschnitten dargestellten Informationen über die wahrscheinlichen Vorgänge bei der Bestrahlung der halogenierten Alkane mit Licht im Bereich um 200 nm sollen hier kurz zusammengefaßt werden. Es kann danach festgestellt werden:

- a) eine Analyse der Absorptionsspektren zeigt, daß die Änderung der Übergangsmomente ursächlich mit der Anzahl der Chloratome im Molekül zusammenhängt (Abb. 41);
- b) die ab-initio Rechnung⁷³⁾ führt zu dem Ergebnis, daß die nichtbindenden Elektronen am Chloratom, die für den Übergang verantwortlich sind, etwa 3 eV über den übrigen Energieniveaus des Moleküls liegen (Abb. 42);
- c) aus den Photolyseexperimenten, die mit halogenierten Alkanen im Bereich um 200 nm durchgeführt wurden, kann geschlossen werden, daß der Primärprozeß hauptsächlich in der Bildung nur eines Chlorradikals und eines Alkylradikals besteht ⁷⁵⁻⁷⁸⁾.

Diese drei Hinweise auf die Art des Absorptionsvorganges sollen nun dazu verwendet werden, in der Diskussion der hier beobachteten Absorptionsspektren eine drastische Vereinfachung durchzuführen. Das mehratomige Alkan-Molekül soll als quasizweiatomiges Teilchen vom Typ R-Cl betrachtet werden. Der Übergang, der durch die Lichtabsorption bedingt wird, kann dann als Übergang von einer Potentialkurve des Grundzustandes in eine einfache abstoßende Kurve des oberen Zustandes gesehen werden. Entsprechendes soll für das N_2O -Molekül gelten. Daß der angeregte Zustand keine längere Lebensdauer als eine Schwingungsperiode hat, könnte daraus abgeleitet werden, daß in den Spektren keine Struktur gefunden wurde. Die obere Potentialkurve soll deshalb in erster Näherung kein Minimum besitzen. Andere Vorgänge, wie z.B. Prädissoziation, sollen ebenfalls unberücksichtigt bleiben.

9. Quasizweiatomiger Ansatz zur Deutung der Absorptionsspektren

9.1 Anwendung auf die Spektren der chlorierten Methan-Derivate und Dickstickstoffmonoxid bei Zimmertemperatur

Wenn mehratomige Moleküle als quasizweiatomige Teilchen betrachtet werden, kann ein Absorptionsvorgang, der zur Dissoziation führt, dem Franck-Condon-Prinzip entsprechend als Übergang von einer Potentialkurve des elektronischen Grundzustandes in eine abstoßende Potentialkurve des angeregten Zustandes angesehen werden. Im einfachsten Fall besitzt diese kein Minimum und führt zur sofortigen Bildung von Radikalen.

Von dieser Betrachtungsweise machten zuerst Goodeve und Taylor^{7 9), 8 0)}, Fink und Goodeve^{8 1)} und Porret und Goodeve^{8 2)} Gebrauch, die ausgehend von den kontinuierlichen Absorptionsspektren von Brom- und Jodwasserstoff die Spektren verschiedener Alkylbromide und -jodide untersucht haben. Aufgegriffen wurde später diese Interpretationsmöglichkeit von Gordus und Bernstein^{4 4)}, die dieses Modell auf die Deutung des Isotopieeffektes in den UV-Absorptionsspektren von deuteriertem Methylbromid und Chloroform angewandt haben. Bei der Diskussion jener Arbeit äußert Herzberg^{6 8)} die Vermutung, daß das quasizweiatomige Modell für alle mehratomigen Moleküle dann zutreffen könnte, wenn der abstoßende Teil der Potentialfläche des oberen Zustandes, der senkrecht über der Gleichgewichtslage des Grundzustandes liegt, sein größtes Gefälle in Richtung einer der Normalkoordinaten des betreffenden Moleküls hat. Diese Normalkoordinate

verläuft in Richtung der Bindung, die durch die Lichtabsorption gespalten wird.

Um Informationen aus der beobachteten Form der Absorptionskurve zu erhalten, ist es notwendig, diese in Beziehung zu Größen zu setzen, die den Absorptionsvorgang beschreiben. Goodeve et al.⁷⁹⁻⁸²⁾ haben gezeigt, daß es bei Anwendung der Born-Oppenheimer Näherung und des Franck-Condon Prinzips möglich ist, das Quadrat des Übergangsmoments (Banden- oder Dipolstärke), das ja der absorbierten Lichtintensität proportional ist, in der Form

$$|\vec{D}| = |\vec{R}|^2 = |\vec{R}_{e1}|^2 \left[\int \psi'_K \psi''_K dr \right]^2 \sim \sigma(\nu) \quad (13)$$

zu schreiben; also das Produkt aus dem Quadrat eines konstanten Elektronenübergangsmomentes R_{e1} und dem Quadrat des Integrals über die Kerneigenfunktionen des unteren (ψ''_K) und des oberen Zustandes (ψ'_K) in Abhängigkeit vom Kernabstand r (Überlappungsintegral oder Franck-Condon-Faktor). Wenn nun die Besetzung des Grundzustandes einer Boltzmann-Verteilung gehorcht und die Energie der Grundschiwingung der Kerne etwa 500 cm^{-1} beträgt (wie bei den hier diskutierten Substanzen, s.Tab. 30), dann erfolgen bei Zimmertemperatur hauptsächlich Übergänge vom 0. Schwingungsniveau aus (Besetzung $\sim 92 \%$). Die Form der gemessenen Absorptionskurve sollte deshalb die Form der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Teilchen vor allem in diesem Energieniveau wiedergeben. Wenn anharmonisches Verhalten vernachlässigt wird (die Dissoziationsenergie ist groß gegenüber der Energie der Grundschiwingung, Tab. 29,30), können die normierten Eigenfunktionen der einzelnen Niveaus durch den Ausdruck

$$\psi_n = N_n H_n(u) \exp[-u^2/2] \quad (14)$$

beschrieben werden. In dieser Gleichung ist der Normierungsfaktor $N_n = (\alpha/\pi)^{1/4} \cdot (2^n \cdot n!)^{-1/2}$, $H_n(u)$ das Hermitesche Polynom für das n-te Niveau, $u = \sqrt{\alpha} (r - r_e)$ und $\alpha = 4\pi^2 c v \mu / h$ (in cm^{-2}). Dabei ist v die Grundschiwingung in cm^{-1} der jeweiligen Substanz, μ die reduzierte Masse in g und h das Plancksche Wirkungsquantum in J s. Für das 0. Schwingungsniveau ist demnach $N_0 = (\alpha/\pi)^{1/4}$ und $H_0(u) = 1$. Die Eigenfunktion ψ_0 nun hat ihr Maximum an der Stelle $r = r_e$. Es ist umso breiter je größer das Produkt $v \cdot \mu$ ist. Für einen hinreichend großen Wert dieses Produktes ändert sich deshalb der Wert der Eigenfunktion ψ_0 bei kleinen Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage kaum. Er kann darum unter dieser Bedingung als konstant angesehen und in Gl. 13 vor das Integral gezogen werden:

$$|\vec{R}|^2 = |R_{el}|^2 \psi_K''^2 \left[\int \psi_K' dr \right]^2 \quad (15)$$

Das verbleibende Integral in Gl. 15 gibt die Fläche unter der ψ_K' -Funktion des angeregten Zustandes. Für den Fall, daß die Steigung des dissoziativen Potentials groß ist und sich im betrachteten Δr -Bereich nicht sehr ändert, bleibt diese Fläche für die Übergänge vom Grundzustand aus gleich. Coolidge et al.²⁾ haben gezeigt, daß die ψ_K' -Funktion dann in guter Näherung durch eine $\delta(r)$ -Funktion, die nur für den Rand des Potentials definiert ist, ersetzt und auf 1 normiert werden kann. Die Bandenstärke und damit auch die absorbierte Lichtintensität sind deshalb der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\psi_K''^2$ direkt proportional. Alle konstanten Faktoren werden in einer Proportionalitätskonstante zusammengefaßt, deren Wert aus der Bedingung folgt, daß das Maximum von

Tabelle 30: Anwendung des quasizweiatomigen Modells auf die halogenierten Methane und Distickstoffmonoxid

	ν/cm^{-1} ¹⁾	$\mu/10^{-23}$ g	$m/10^{-8}$ cm ²	$k/10^{-10}$ Jcm ⁻¹	f/Ncm^{-1}	D_0/cm^{-1} ²⁾
CCl ₄	458	4,53	11,56	1,13	3,37	25675
CHCl ₃	667	4,14	7,59	1,60	6,53	23297
CCl ₃ F	535	4,37	4,93	1,83	4,44	26655
CH ₂ Cl ₂	742	3,43	6,32	1,68	6,70	25745
CHCl ₂ F	742	3,86	5,90	1,85	7,54	27110
CCl ₂ F ₂	667	4,16	6,76	1,70	6,57	27284
CH ₃ Cl	732,8	1,74	8,60	1,02	3,32	29383
CH ₂ ClF	760	2,84	3,76	2,01	5,82	28859
CHClF ₂	809	3,47	2,95	2,59	8,06	28684
CClF ₃	781	3,89	1,60	3,66	8,42	29033
N ₂ O	588,78	1,69	6,14	1,07	2,08	29687*

¹⁾Nach Plyler und Benedict^{8a)}; außer CH₃Cl und N₂O, die dem Werk von Herzberg^{8b)} entnommen wurden

²⁾Nach Literaturzitaten⁵⁻⁹⁾

* Dissoziationsenergie für den Prozeß N₂O → N₂ + O(¹D)

ψ_K^2 über dem Gleichgewichtsabstand r_e auch dem Maximum der Absorptionskurve ($\sigma_{\max}$) entspricht.

Anschaulich kann man sich nach diesen Überlegungen das Absorptionsspektrum durch Spiegelung der ψ_K^2 -Funktion am dissoziativen Potential entstanden denken. Abb. 45 zeigt schematisch, wie die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des 0. Niveaus und das gemessene Spektrum zusammenhängen. Entsprechendes gilt auch für die höheren Niveaus, so daß in dieser Betrachtungsweise die meßbare Absorption in Teilabsorptionen von einzelnen Energieniveaus differenziert werden kann (Kap. 9.3).

Die Differenz $(r - r_e)$ kann durch die Differenz der Anregungsenergien ausgedrückt werden, die mit der jeweiligen Auslenkung aus der Gleichgewichtslage verbunden sind. Dazu wird die Steigung der oberen Potentialkurve durch die Tangentensteigung k im Punkt senkrecht über der Gleichgewichtslage ersetzt. Es ist:

$$r - r_e = - h \cdot c \cdot (\nu_{\max} - \nu) / k \quad (16)$$

Mit den genannten Bedingungen wird so aus den Gl. 14 - 16 erhalten:

$$\sigma(\nu) = \sigma_{\max} \cdot \exp[-4\pi^2 c^3 h \nu \mu / k^2 (\nu_{\max} - \nu)^2] \quad (17)$$

Eine Auftragung von $\ln \sigma$ als Funktion von $(\nu_{\max} - \nu)^2$ ergibt demnach eine Gerade mit dem Achsenabschnitt $\sigma_{\max}$ und der Steigung $m = -4\pi^2 c^3 h \nu \mu / k^2$.

Gordus und Bernstein⁴⁴⁾ haben dies für CH_3Br gezeigt. Sie fanden, daß die geforderte Linearität für den Bereich von etwa einer Größenordnung des Absorptions-

querschnittes erfüllt ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Absorptionsquerschnitte der chlorierten Methan-Derivate und des Distickstoffmonoxids nach Gl. 17 logarithmisch als Funktion von $(\nu_{\max} - \nu)^2$ aufgetragen. Für CH_3Cl ist das Ergebnis in den Abb. 43 und 44 gezeigt. Als besonders deutliches Maß für die Abweichung von der Linearität wird in Tab. 31 der Wert von $\Delta(\nu_{\max} - \nu)^2$ angegeben, für den der Unterschied der Geraden zu den gemessenen Punkten gerade $1/e$ beträgt (s. Abb. 44). Diese Werte werden in Tab. 31 zusätzlich durch die entsprechenden Wellenlängen, bei denen der Abstand $1/e$ erreicht wird, verdeutlicht. Es ist zu erkennen, daß die Abweichung von der Linearität bei gleichem Chlorgehalt im Molekül bei kürzeren Wellenlängen eintritt, wenn die Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt werden. Diese Anordnung der Substanzen entspricht damit der, die bereits im Zusammenhang mit der Lage der Absorptionskante (Kap. 6.1) diskutiert wurde.

Tabelle 31: Vergleich der Absorptionskurven mit der Funktion $\psi''_0 \sim \exp[(-4\pi^2 c^3 \nu \mu / k^2) (\nu_{\max} - \nu)^2]$

	$\Delta(\nu_{\max} - \nu)^2 / 10^8 \text{ cm}^{-2}$	$\lambda_{1/e} / \text{nm}$
CCl_4	0,16	189
CHCl_3	0,44	200
CCl_3F	1,76	237
CH_2Cl_2	0,95	210
CHCl_2F	1,10	214
CCl_2F_2	1,84	233
CH_3Cl	0,56	198
CH_2ClF	1,52	199
CHClF_2	2,14	194
CClF_3	3,50	190
N_2O	1,31	230

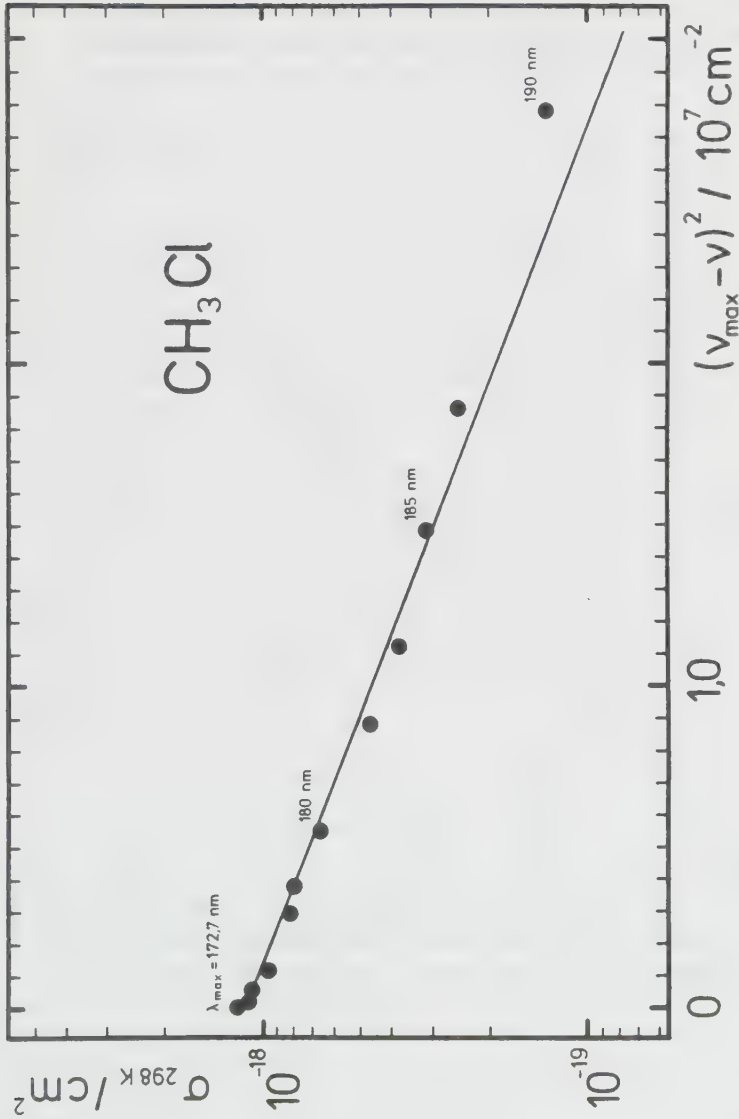


Abb. 43: $\ln \sigma$ als Funktion von $(\nu_{\max} - \nu)^2$ für CH3Cl im Bereich des Absorptionsmaximums bei $\lambda = 172,7 \text{ nm}$

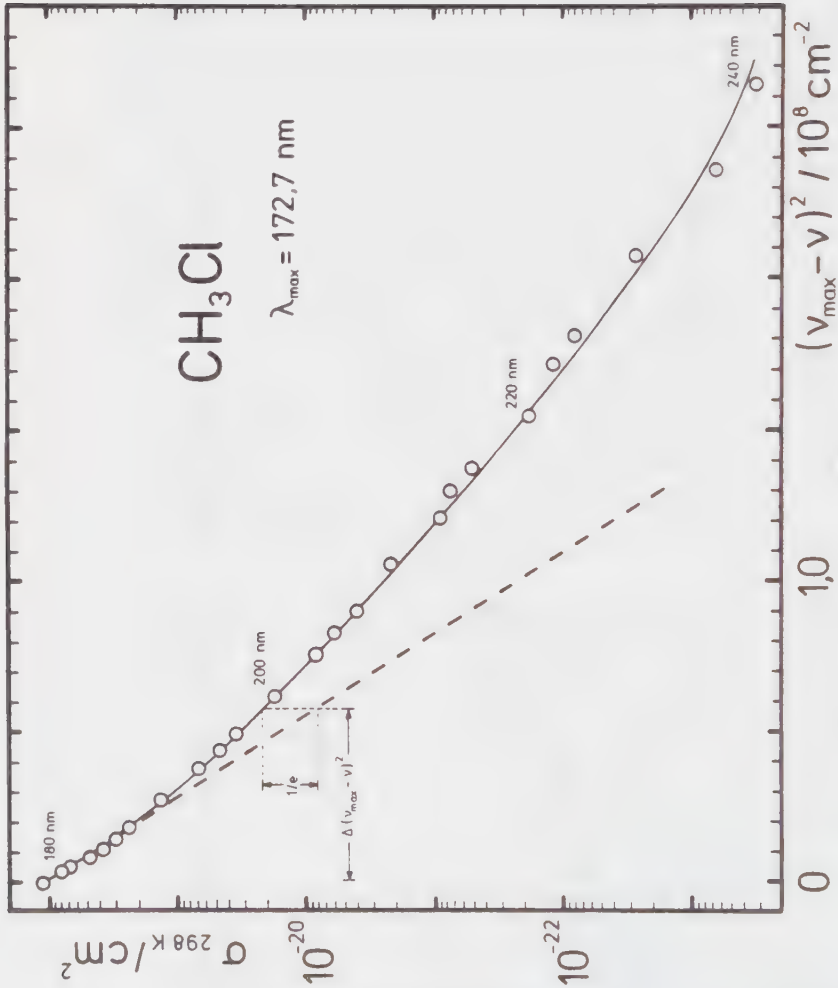


Abb. 44: $\ln \sigma$ als Funktion von $(v_{\text{max}} - v)^2$ für die langwellige Flanke des Absorptionskontinuums von CH₃Cl bei Zimmertemperatur. Der lineare Verlauf der Kurve für Wellenlängen $\lambda > 190 \text{ nm}$ ist in Abb. 43 vergrößert dargestellt

Gleichzeitig kann aus der Anfangssteigung m der Auftragung $\ln \sigma = f(v_{\max} - v)^2$ der Wert der Steigung der Tangente an die obere Potentialkurve im Punkt senkrecht über der Gleichgewichtslage r_e erhalten werden. Es ist nach Gl. 17:

$$k = (4\pi^2 c^3 h \nu \mu / m)^{1/2} \quad (18)$$

$$= 2,655 \times 10^{-4} (\nu \mu / m)^{1/2} / \text{J cm}^{-1} \quad (18a)$$

Diese Werte sind für die halogenierten Methane und Distickstoffmonoxid in Tab. 30 zusammen mit den Wellenzahlen der symmetrischen C-Cl Streckenschwingung nach Plyler und Benedict⁸⁴⁾ und den "reduzierten Massen" dieser quasizweiatomigen Moleküle wiedergegeben. Aus den Tangentensteigungen geht hervor, daß bei gleicher Anzahl von Chloratomen im Molekül der Ersatz des Wasserstoffs durch Fluor eine Zunahme der Steigung bewirkt. Sie macht z.B. bei den Molekülen, die nur ein Chloratom enthalten, mehr als einen Faktor 3 aus: $1,022 \times 10^{10} \text{ J cm}^{-1}$ (CH_3Cl) und $3,66 \times 10^{10} \text{ J cm}^{-1}$ (CClF_3). In derselben Richtung tritt auch eine Bindungsverstärkung ein, wie an den Werten für die Kraftkonstanten gesehen werden kann, die nach

$$f = 4\pi^2 c^2 v^2 \mu \quad (19)$$

$$= 3,548 \times 10^{17} (v^2 \mu) / \text{N cm}^{-1} \quad (19a)$$

berechnet werden und ebenfalls in Tab. 30 aufgeführt sind. Besonders deutlich wird diese Reihenfolge ebenfalls bei den Molekülen, die nur ein Chloratom enthalten: $3,32 \text{ N cm}^{-1}$ (CH_3Cl) und $8,42 \text{ N cm}^{-1}$ (CClF_3).

9.2 Konstruktion von Potentialkurven

Für die quasizweiatomigen Moleküle können empirische Potentialkurven für den bindenden Grundzustand und den abstoßenden angeregten Zustand konstruiert werden, wenn die Wellenzahl des Absorptionsmaximums $\nu_{\max}$, die Grundschrwingungsenergie ν und die Dissoziationsenergie des Moleküls bekannt sind. Für den Grundzustand kommt als einfachster Ansatz das Morse-Potential in Frage, das durch die Beziehung

$$U''(r) = D_e \{1 - \exp[-\beta(r-r_e)]\}^2 \quad (20)$$

gegeben ist. In dieser Gleichung ist D_e die spektroskopische Dissoziationsenergie (in cm^{-1}), die Konstante $\beta = (2\pi^2 c \nu^2 \mu / D_e h)^{1/2}$ (in cm^{-1}), μ ist die reduzierte Masse (in g) und ν die Grundschrwingung (in cm^{-1}). Für den angeregten Zustand kann im Bereich $r_e < r < \infty$ in erster Näherung eine einfache abfallende Exponentialfunktion angenommen werden, die so definiert wird, daß sie den Punkt senkrecht über dem Gleichgewichtsabstand mit den Koordinaten $U'(r) = \nu_{\max} + E_0$ und r_e enthält, dort die Steigung k hat und für große Werte von r gegen den Grenzwert D_e strebt:

$$U'(r) = D_e + (\nu_{\max} - D_e) \cdot \exp[-k(\nu_{\max} - D_e)^{-1}(r-r_e)] \quad (21)$$

In dieser Gleichung ist D_e aus der Summe der chemischen Dissoziationsenergie D_0 und der Nullpunktsenergie $E_0 = \frac{1}{2} h c \nu$ gegeben, $\nu_{\max}$ ist die Wellenzahl des Absorptionsmaximums. Die Steigung k in der oberen Potentialkurve hat die Dimension $\text{J} \cdot \text{cm}^{-1}$. In Abb. 45 sind die so erhaltenen Potentialkurven für ein hypothetisches quasizweiatomiges Molekül R-Cl dar-

Schematisches
 $\textcircled{\text{R}}-\text{Cl}$ **POTENTIALDIAGRAMM**
 zum quasizweiatomigen Modell

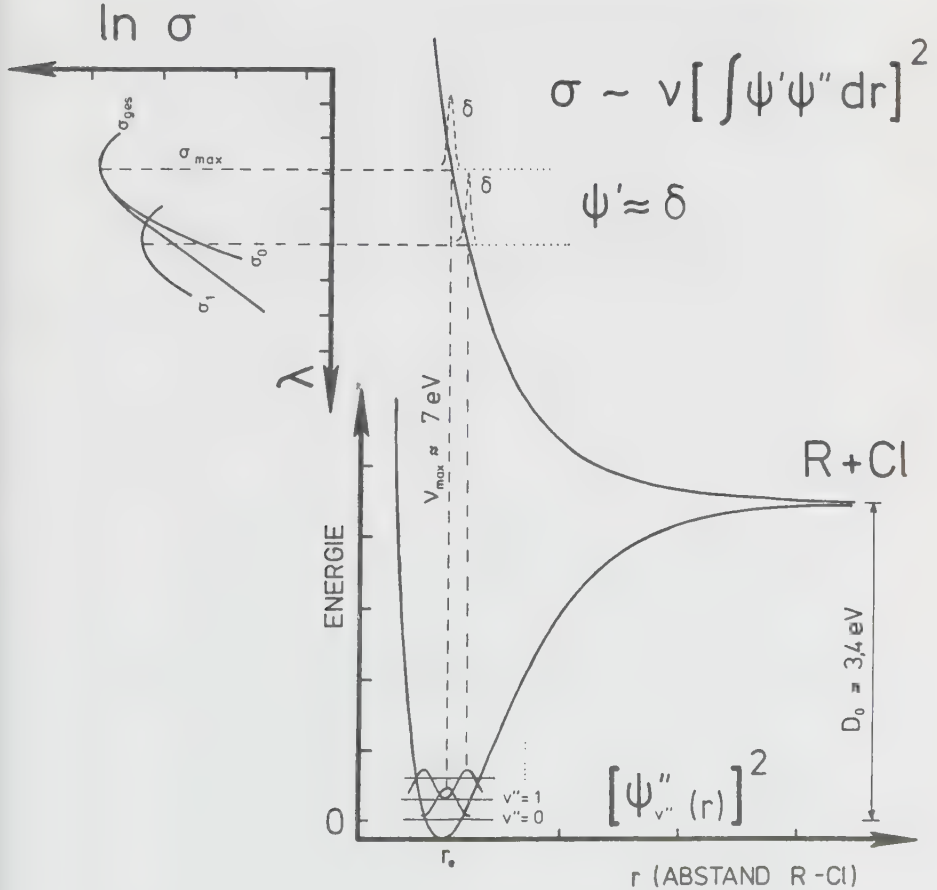


Abb. 45: Entstehung des Absorptionsspektrums des quasizweiatomigen Moleküls R-Cl durch Übergänge von einzelnen Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes

gestellt. Zur Berechnung wurden verwendet:

$$D_e = 29.750 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_{\text{max}} = 58.000 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu = 730 \text{ cm}^{-1}, \\ k = 1,0 \times 10^{-10} \text{ J cm}^{-1}, \quad \mu = 1,70 \times 10^{-23} \text{ g}.$$

Die Konstruktion der Potentialkurven ist deshalb von besonderem Interesse, weil aus dem Verlauf beider Kurven die voraussichtliche Absorption des Moleküls bei einer bestimmten Wellenlänge abgeschätzt werden kann. Da für die chlorhaltigen Methan-Derivate die Frage diskutiert wird, ob im Bereich des nahen UV (für $\lambda > 300 \text{ nm}$) bereits merkbare Absorption eintritt, die dann möglicherweise eine troposphärische Senke durch photochemischen Abbau dieser Substanzen darstellt, ergibt sich aus dem Verlauf der Potentialkurven ein weiterer Hinweis für diese Diskussion. Deshalb sind in Tab. 30 zusätzlich die Dissoziationsenergien D_0 (in cm^{-1})⁵⁻⁹⁾ für diese Substanzen mit aufgenommen. Wird nun eine solche Abschätzung z.B. für CCl_3F bei einer Wellenlänge von 310 nm ($\sim 32260 \text{ cm}^{-1}$) durchgeführt, dann ergibt sich, daß die Anregung des Grundzustandes von sehr hochgelegenen Schwingungsniveaus aus erfolgen müßte, um die dissoziative Potentialkurve zu erreichen. (Die Differenz $U'(r) - U''(r)$ führt für diese Wellenlänge zu $\nu'' \approx 10$, wenn äquidistante Niveaus angenommen werden.) Da bei troposphärischen Temperaturen ($T = 300 \text{ K}$) diese jedoch praktisch nicht besetzt sind, kann hieraus der Schluß gezogen werden, daß für den betrachteten Übergang die Absorption bei dieser Wellenlänge nur verschwindend klein sein kann. Bei der Diskussion der Photolyse von CCl_3F in Kap. 11 wird hierauf noch zurückgegriffen.

9.3 Interpretation der Temperaturabhängigkeit

Die beobachtete Abnahme der Absorption bei Abkühlung der Substanzen auf 208 K, die zur langwelligen Absorptionsflanke hin zunimmt, kann erklärt werden, wenn für die einzelnen Energieniveaus des jeweiligen Moleküls eigene Absorptionsquerschnitte angenommen werden. Der bei einer bestimmten Wellenlänge meßbare Absorptionsquerschnitt σ_{gem} setzt sich dann additiv aus den Absorptionsquerschnitten der einzelnen Niveaus zusammen, deren Beitrag dem jeweiligen Besetzungsgrad entsprechend gewichtet ist. Schematisch ist dieser Zusammenhang in Abb. 45 dargestellt. Rechnerisch kann also angesetzt werden:

$$\sigma_{\text{gem}} = \sigma_0 \frac{N_0}{N_0} + \sigma_1 \frac{N_1}{N_0} + \sigma_2 \frac{N_2}{N_0} + \dots + \sigma_n \frac{N_n}{N_0} \quad (22)$$

$$\text{, wo } \sum_{i=0}^n N_i = 1 \quad (22 \text{ a})$$

Wenn Gl. 22 durch N_0 dividiert wird, ergibt sich der Ausdruck:

$$\sigma_{\text{gem}} \frac{N_0}{N_0} = \sigma_0 + \sigma_1 \left(\frac{N_1}{N_0} \right) + \sigma_2 \left(\frac{N_2}{N_0} \right) + \dots + \sigma_n \left(\frac{N_n}{N_0} \right) \quad (23)$$

Die Quotienten N_i/N_0 (Boltzmann-Faktoren) geben die Besetzung des i-ten Niveaus relativ zum 0. Schwingungsniveau wieder. Es ist:

$$\frac{N_i}{N_0} = \exp \left[- \sum_{i=0}^n \frac{\Delta E}{kT} \right] \quad (24)$$

$$\text{, wo } \Delta E \sim \nu_{\text{C-Cl, sym}}$$

Einsetzen von Gl. 24 in Gl. 23 führt zu:

$$\sigma_{\text{gem}} N_0^{-1} = \sigma_0 + \sigma_1 e^{-\Delta E/kT} + \sigma_2 e^{-2\Delta E/kT} + \dots + \sigma_n e^{-n\Delta E/kT} \quad (25)$$

$$= \sum_0^n \sigma_i e^{-i\Delta E/kT} \quad (25 a)$$

Gl. 25/25 a entspricht einem Polynom der Form:

$$y = \sigma_0 + \sigma_1 x + \sigma_2 x^2 + \dots + \sigma_n x^n \quad (25 b)$$

Für die weitere Diskussion wird nun angenommen, daß das Molekül durch einen harmonischen Oszillator beschrieben werden kann. Von den äquidistanten Energieniveaus, deren Abstand der Wellenzahl der symmetrischen C-Cl Grundschiwingung entspricht, soll nur eine begrenzte Anzahl berücksichtigt werden; im einfachsten Fall lediglich das 0. und das 1. Niveau. Eine Auftragung $\sigma_{\text{gem}} N_0^{-1} = f(N_1 N_0^{-1})$ ergibt dann nach Gl. 25 eine Gerade mit dem Achsenabschnitt σ_0 und der Steigung σ_1 . Am Beispiel von CH_3Cl ist für die Wellenlänge 210 nm in Abb. 46 eine solche Auftragung gezeigt. Dabei wurden Daten von Robbins⁶¹⁾ bei $T = 296 \text{ K}$ und von Vanlaethem-Meuree et al.⁴⁶⁾ bei $T = 296 \text{ K}$, 279 K und 255 K mitverwendet. Werden solche Auftragungen für jede Wellenlänge durchgeführt, so können die Absorptionsquerschnitte des 0. und 1. Energieniveaus als zusammenhängendes Spektrum erhalten werden. Tab. 32 bis 39 und Abb. 47 bis 56 zeigen dies für die in der vorliegenden Arbeit temperaturabhängig untersuchten Spektren der Methan-Derivate und von Distickstoffmonoxid. In den Abb. 47 bis 52 wird besonders das Maximum der Funktion $\ln \sigma_1 = f(\lambda)$ deutlich, das als Abbild der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des 1. Niveaus gegenüber dem Maximum der gemessenen Absorptionskurve

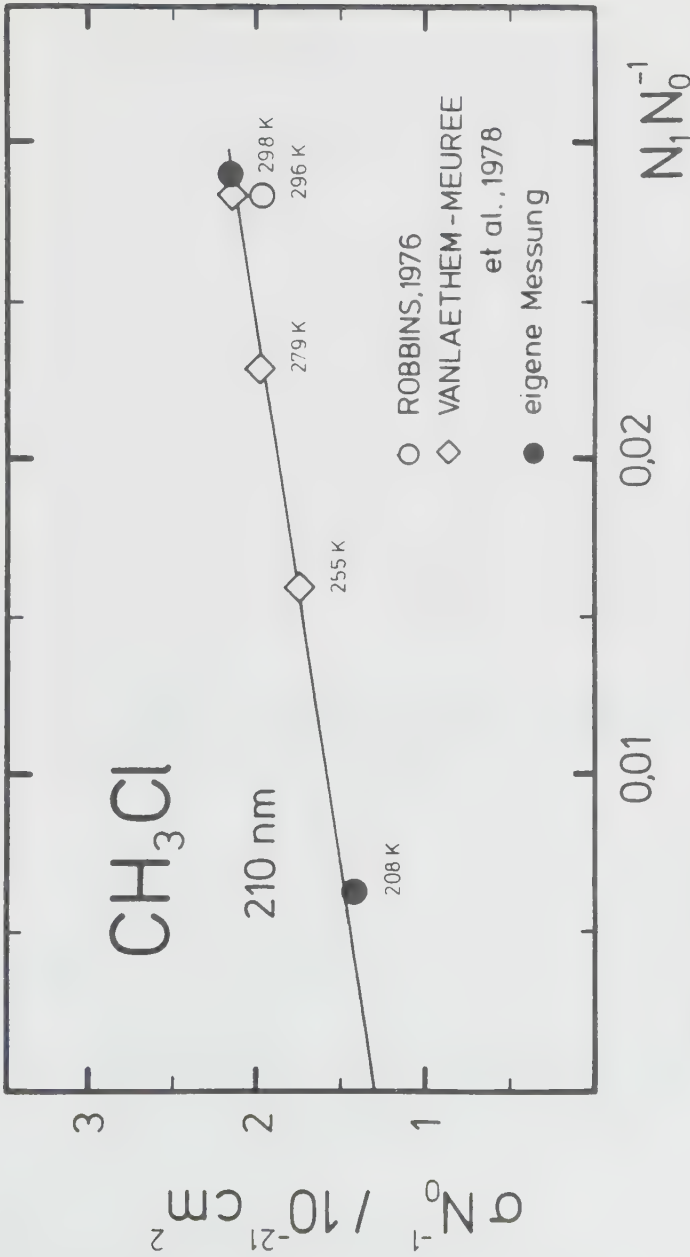


Abb. 46: Bestimmung der Absorptionsquerschnitte des O. und 1. Schwingungsniveaus für CH_3Cl bei $\lambda = 210 \text{ nm}$ aus der Temperaturabhängigkeit des gemessenen Absorptionsquerschnittes σ aus Achsenabschnitt (σ_0) und Steigung (σ_1) der Auftragung $\sigma N_0^{-1} = f(N_1 N_0^{-1})$

($\leftarrow$ Übergang vom 0. Niveau) entsprechend der theoretischen Vorhersage zu niedrigeren Energien (d.h. zu längeren Wellenlängen) verschoben ist. Zusätzlich sind in den Abb. 47 bis 56 die bei Zimmertemperatur gemessenen und die nach Gl. 22 berechneten Absorptionsquerschnitte mit eingezeichnet.

Mit Hilfe rechnerischer Optimierungsmethoden (z.B. nach der nichtlinearen Methode der kleinsten Fehlerquadrate⁸⁵⁾ oder nach dem Simplex-Verfahren⁸⁶⁾ werden nach Gl. 25 weitere Parameter σ_1 durch Anpassung erhalten, wenn genügend Meßdaten für die Funktion $\sigma_{\text{gem}} N_0^{-1} = f(N_1/N_0)$ zur Verfügung stehen. Die Tab. 37, 38 und Abb. 53, 54 zeigen das Ergebnis einer derartigen Berechnung am Beispiel von CCl_2F_2 und CCl_3F , für die im Wellenlängenbereich um 200 nm Absorptionsquerschnitte vom 0., 1. und 2. Schwingungsniveau erhalten wurden. Für die Rechnung wurden Daten von Chou et al.⁵⁷⁾ und von Vanlaethem-Meuree et al.⁵⁴⁾ mitbenutzt.

Die Absorptionsquerschnitte der einzelnen Niveaus und die für eine bestimmte Temperatur berechenbaren Boltzmann-Faktoren ermöglichen die Funktion $\sigma = f(T, \lambda)$ zu konstruieren. Dabei kann auch der relative Einfluß der Absorption von den einzelnen Niveaus bei der jeweiligen Temperatur und Wellenlänge dargestellt werden. Die Abb. 48 und 55 zeigen solche Auftragungen für CH_3Cl bei Zimmertemperatur und 208 K und für CCl_3F bei Zimmertemperatur. Aus diesen Abbildungen wird deutlich, wie zu längeren Wellenlängen hin der Einfluß der höheren Niveaus zunimmt. Zwar sind sie im Vergleich zum 0. Niveau nur sehr schwach besetzt, ihr Absorptionsquerschnitt ist aber bedeutend größer als der des

O. Niveaus. Wird durch Verminderung der Temperatur eine höhere Besetzung im O. Niveau erzeugt (z.B. für CH_3Cl 99,37 % bei 208 K gegenüber 97,17 % bei 298 K), nimmt die meßbare Absorption zu längeren Wellenlängen hin rasch ab. In Auftragsungen wie in Abb. 43 und 44 bleibt dann die Linearität länger erhalten als bei Zimmertemperatur. Je nach Größe der Temperatur wird demnach die Absorptionskante bei weit kürzeren Wellenlängen liegen als nach der Größe der Dissoziationsenergien bei den untersuchten Substanzen zu erwarten wäre (z.B. ist für CH_3Cl die Photodissoziation energetisch möglich für $\lambda < 340 \text{ nm}$).

Die Genauigkeit der Absorptionsquerschnitte für die einzelnen Schwingungsniveaus entspricht der der Meßpunkte im gemessenen Absorptionsspektrum (s. S. 41). Die Möglichkeit, mit Hilfe des quasizweiatomigen Ansatzes (theoretisch) exakte Abbilder der Wellenfunktionen der Schwingungsniveaus zu erhalten, wird zudem dadurch begrenzt, daß bei den vorliegenden Absorptionsspektren nur die langwellige Flanke des untersuchten Übergangs auswertbar ist und daß der Temperatureffekt zu langen Wellenlängen hin zunimmt.

Tabelle 32: Absorptionsquerschnitte des O. und 1. Niveaus für CH₃Cl

λ/nm	σ_0/cm^2	σ_1/cm^2	$\sigma_{T=298\text{K}}, \text{berechn.}$	Anteil an $\sigma_{T=298\text{K}}$ / % $v'' = 0$ $v'' = 1$
165	7,46 (-19)*	1,21 (-18)	7,59 (-19)	95,5 4,5
170	1,16 (-18)	3,10 (-18)	1,21 (-18)	92,8 7,2
175	9,80 (-19)	3,80 (-18)	1,06 (-18)	89,9 10,1
180	6,08 (-19)	2,80 (-18)	6,70 (-19)	89,2 11,8
185	2,90 (-19)	1,70 (-18)	3,30 (-19)	85,4 14,6
190	1,15 (-19)	8,00 (-19)	1,34 (-19)	83,2 16,8
195	3,40 (-20)	5,00 (-19)	4,72 (-20)	70,0 30,0
200	1,22 (-20)	2,40 (-19)	1,86 (-20)	63,6 36,4
205	5,00 (-21)	9,00 (-20)	7,40 (-21)	65,6 34,4
210	1,30 (-21)	3,00 (-20)	2,11 (-21)	59,8 40,2
215	3,15 (-22)	1,43 (-20)	7,11 (-22)	43,1 56,9

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

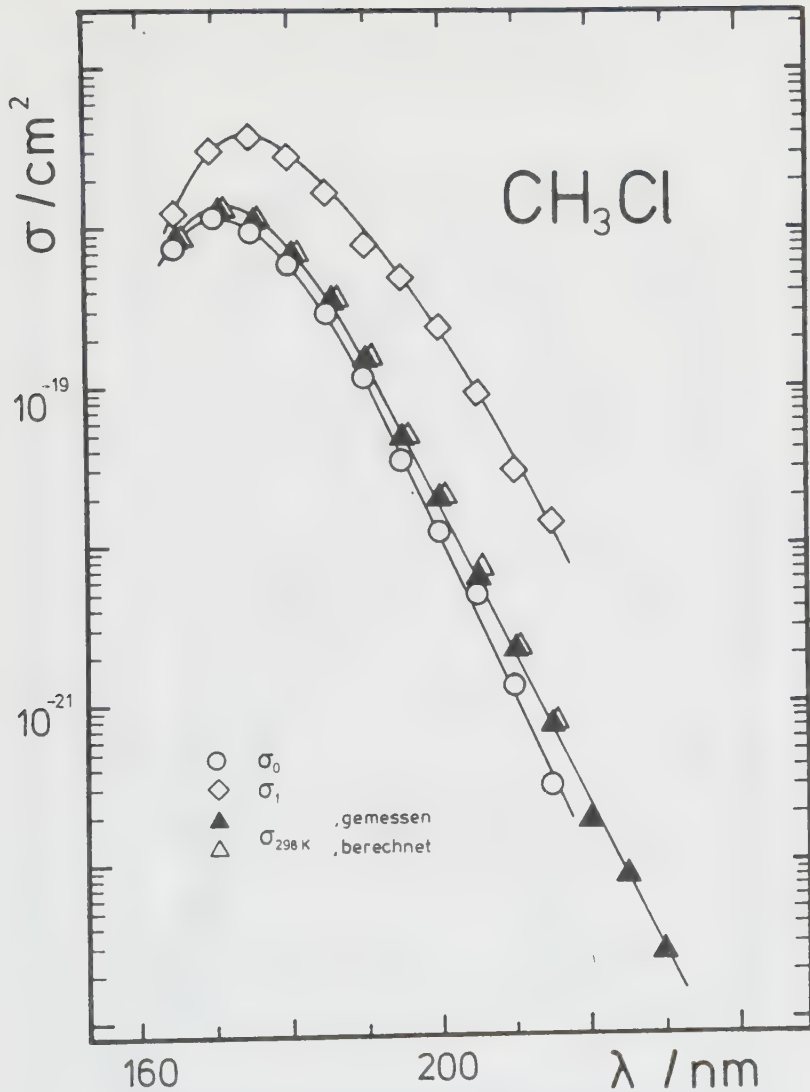


Abb. 47: Absorptionsquerschnitte des 0. und 1. Schwingungsniveaus von CH_3Cl im Wellenlängenbereich von 165 nm bis 215 nm

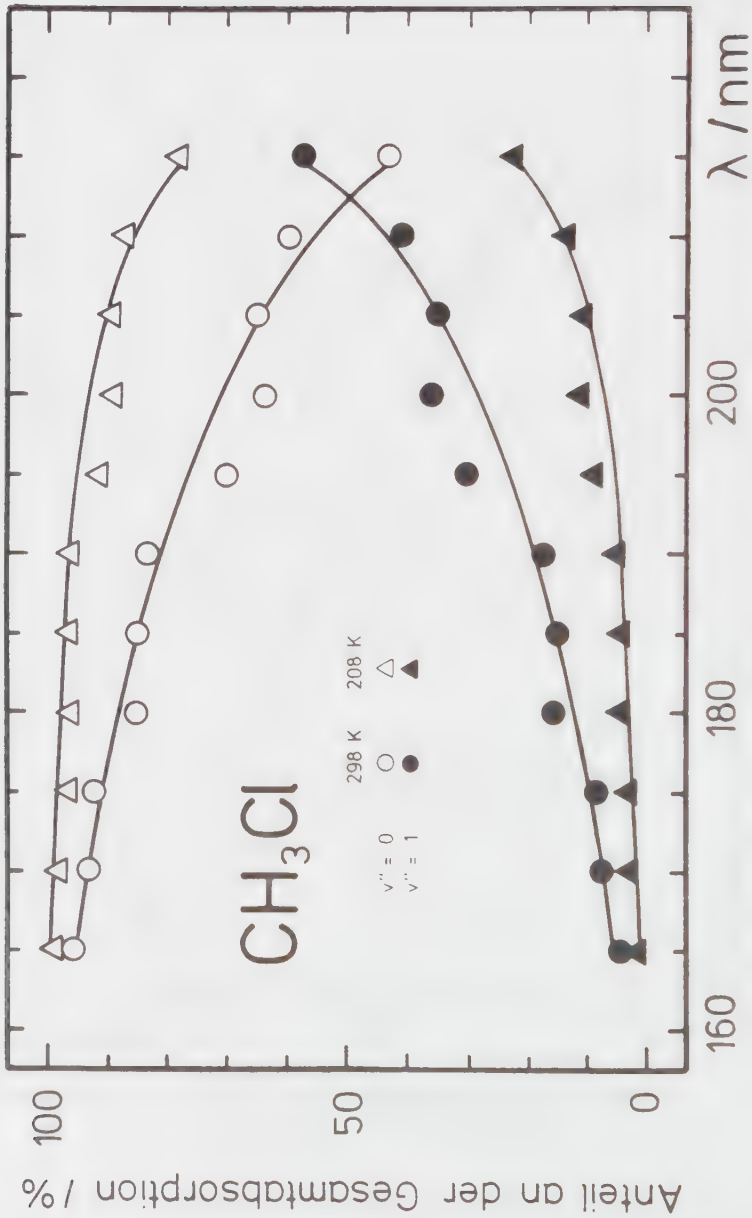


Abb. 48: Anteil des 0. und 1. Schwingungsniveaus an der Gesamtabsorption von CH_3Cl im Wellenlängenbereich von 165 nm bis 215 nm

Tabelle 33: Absorptionsquerschnitte des O. und 1. Niveaus für CH₂ClF

λ/nm	σ_0/cm^2	σ_1/cm^2	$\sigma_{T=298\text{K}}, \text{berechn.}$	Anteil an $\sigma_{T=298\text{K}}/\%$ $v''=0$	$v''=1$
160	4,67 (-19)*	9,86 (-19)	4,80 (-19)	94,9	5,1
165	5,22 (-19)	1,48 (-18)	5,46 (-19)	93,3	6,7
167,5	4,37 (-19)	2,47 (-18)	4,88 (-19)	87,4	12,6
170	3,70 (-19)	2,81 (-18)	4,31 (-19)	83,8	16,2
172,5	2,52 (-19)	3,45 (-18)	3,32 (-19)	74,1	25,9
175	1,73 (-19)	3,20 (-18)	2,48 (-19)	67,9	32,1
177,5	1,16 (-19)	2,61 (-18)	1,78 (-19)	63,5	36,5
180	7,03 (-20)	2,14 (-18)	1,22 (-19)	56,3	43,7
182,5	4,81 (-20)	1,33 (-18)	8,00 (-20)	58,6	41,4
185	2,91 (-20)	9,37 (-19)	5,17 (-20)	54,9	45,1
187,5	1,64 (-20)	6,90 (-19)	3,32 (-20)	48,2	51,8
190	9,94 (-21)	3,94 (-19)	1,95 (-20)	49,7	50,3
192,5	5,14 (-21)	2,61 (-19)	1,15 (-20)	43,5	56,5
195	2,65 (-21)	1,63 (-19)	6,64 (-21)	38,9	61,1
197,5	1,25 (-21)	8,00 (-20)	3,21 (-21)	38,0	62,0
200	7,00 (-22)	5,57 (-20)	2,07 (-21)	33,0	67,0

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

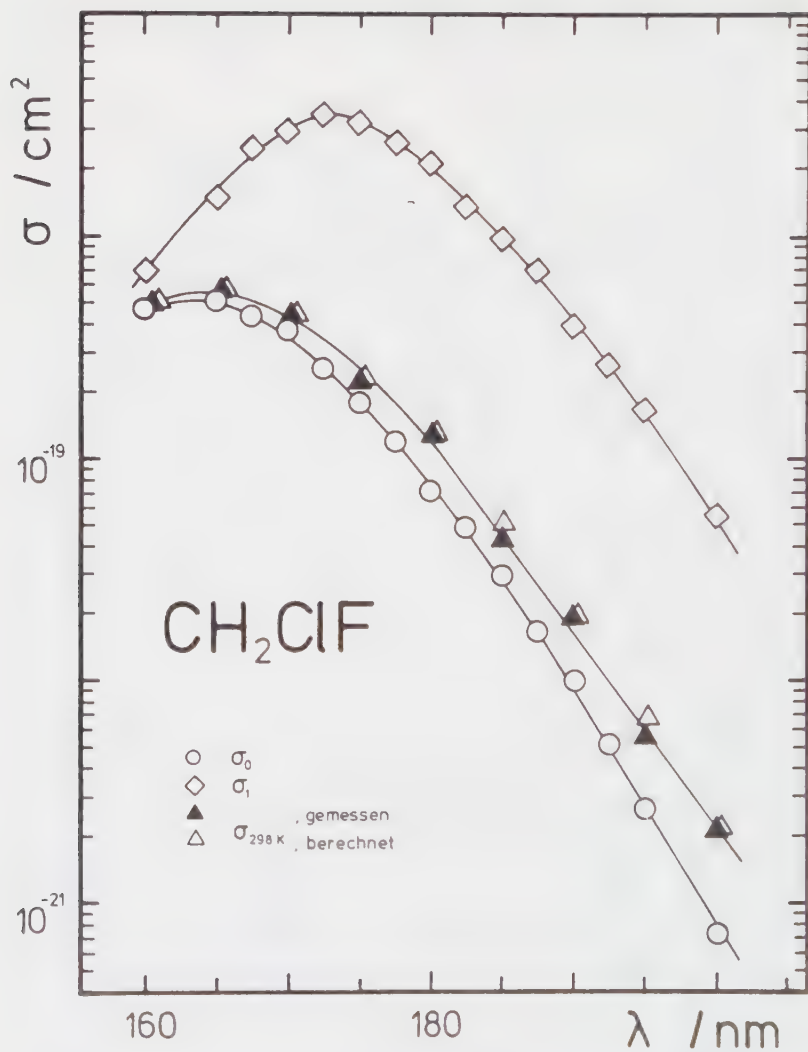


Abb. 49: Absorptionsquerschnitte des 0. und 1. Schwingungsniveaus von CH2ClF im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 200 nm

Tabelle 34: Absorptionsquerschnitte des O. und 1. Niveaus für CHClF_2

λ/nm	σ_0/cm^2	σ_1/cm^2	$\sigma_{T=298\text{K}}$, berechn.	Anteil an $\sigma_{T=298\text{K}}$ / %	
				$v''=0$	$v''=1$
160	5,47 (-19)*	3,80 (-19)	5,44 (-19)	98,6	1,4
165	3,02 (-19)	6,09 (-19)	3,08 (-19)	96,1	3,9
170	1,18 (-19)	8,50 (-19)	1,32 (-19)	87,3	12,7
175	3,66 (-20)	9,14 (-19)	5,39 (-20)	66,5	33,5
180	1,18 (-20)	4,57 (-19)	2,06 (-20)	56,2	43,8
185	4,00 (-21)	1,95 (-19)	7,77 (-21)	50,4	49,6
190	1,25 (-21)	6,70 (-20)	2,55 (-21)	48,1	51,9
195	4,90 (-22)	2,86 (-20)	1,05 (-21)	46,0	54,0
200	50 (-22)	1,20 (-20)	3,84 (-22)	38,3	61,7
205	3,68 (-23)	4,63 (-21)	1,28 (-22)	28,3	71,7

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

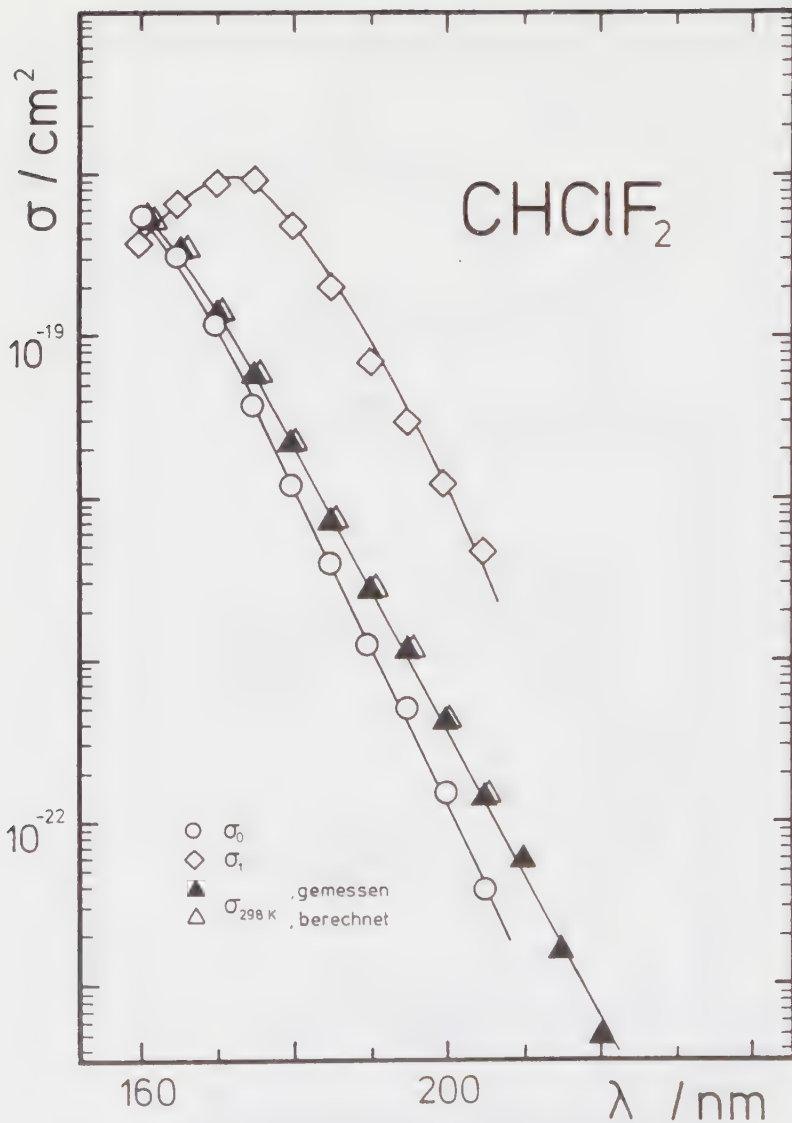


Abb. 50: Absorptionsquerschnitte des 0. und 1. Schwingungsniveaus von CHClF_2 im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 205 nm

Tabelle 35: Absorptionsquerschnitte des O. und 1. Niveaus für CClF_3

λ/nm	σ_o/cm^2	σ_1/cm^2	$\sigma_{T=298\text{K}}$, berechn.	Anteil an $\sigma_{T=298\text{K}}$ / % $v''=0$ $v''=1$
160	2,61 (-20)*	4,02 (-20)	2,64 (-20)	96,6 3,4
165	1,83 (-20)	7,00 (-20)	1,95 (-20)	91,9 8,1
170	1,49 (-20)	8,53 (-20)	1,65 (-20)	88,3 11,7
175	7,52 (-21)	7,02 (-20)	8,93 (-21)	82,3 17,7
180	4,00 (-21)	5,90 (-20)	5,24 (-21)	74,6 25,4
185	1,92 (-21)	4,32 (-20)	2,85 (-21)	65,8 34,2
190	8,23 (-22)	2,46 (-20)	1,36 (-21)	59,2 40,8
195	2,81 (-22)	1,45 (-20)	6,02 (-22)	45,7 54,3
200	7,24 (-23)	7,45 (-21)	2,39 (-22)	29,6 70,4
205	6,70 (-24)	3,30 (-21)	8,10 (-23)	8,1 91,9

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

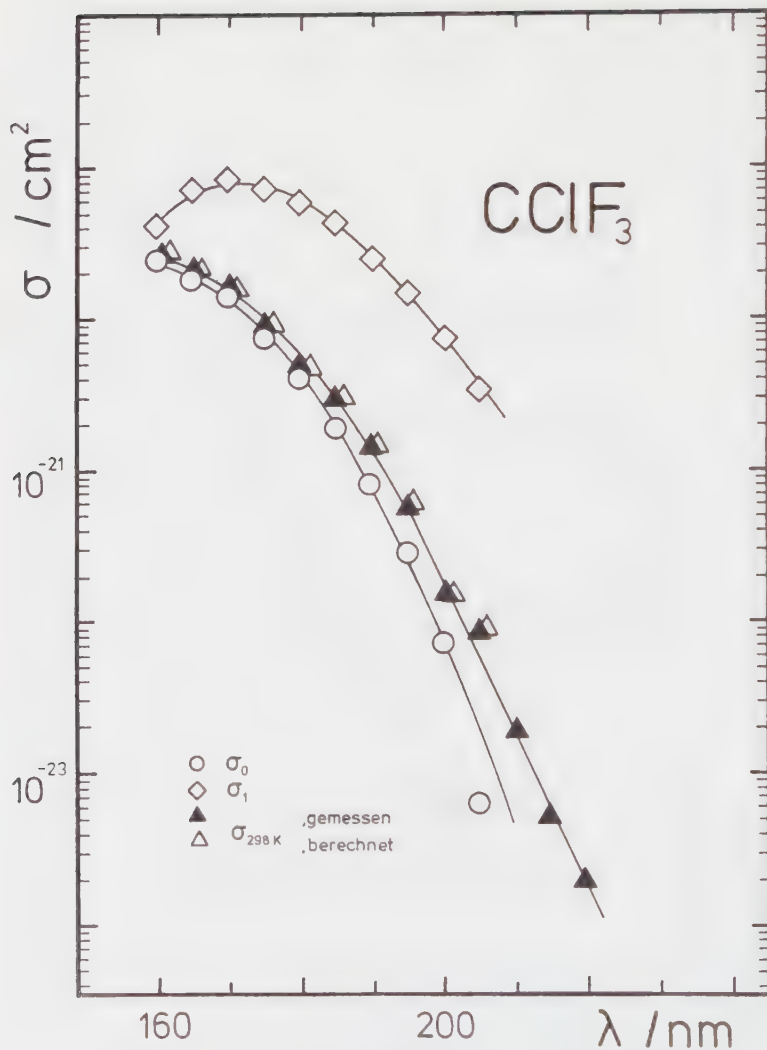


Abb. 51: Absorptionsquerschnitte des 0. und 1. Schwingungsniveaus von CClF_3 im Wellenlängenbereich von 160 bis 205 nm

Tabelle 36: Absorptionsquerschnitte des O. und 1. Niveaus für CHCl_2F

λ/nm	σ_o/cm^2	σ_1/cm^2	$\sigma_{T=298\text{K}}$ berechn.	Anteil an $\sigma_{T=298\text{K}}$ $v'' = 0$ $v'' = 1$ / %
160	1,62 (-18)*	2,01 (-18)	1,63 (-18)	96,7 3,3
165	1,75 (-18)	4,80 (-18)	1,83 (-18)	92,9 7,1
170	1,70 (-18)	8,30 (-18)	1,88 (-18)	88,0 12,0
175	1,50 (-18)	1,15 (-17)	1,77 (-18)	82,4 17,6
180	1,18 (-18)	1,33 (-17)	1,51 (-18)	76,1 23,9
185	5,30 (-19)	1,33 (-17)	8,76 (-19) -	58,9 41,4
190	1,71 (-19)	9,46 (-18)	4,23 (-19)	39,4 60,6
195	4,80 (-20)	4,40 (-18)	1,66 (-19)	28,1 71,9
200	1,22 (-20)	1,52 (-18)	5,30 (-20)	22,4 77,6
205	4,48 (-21)	7,11 (-19)	2,36 (-20)	18,5 81,5
210	8,50 (-22)	1,85 (-19)	5,84 (-21)	14,2 85,8

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

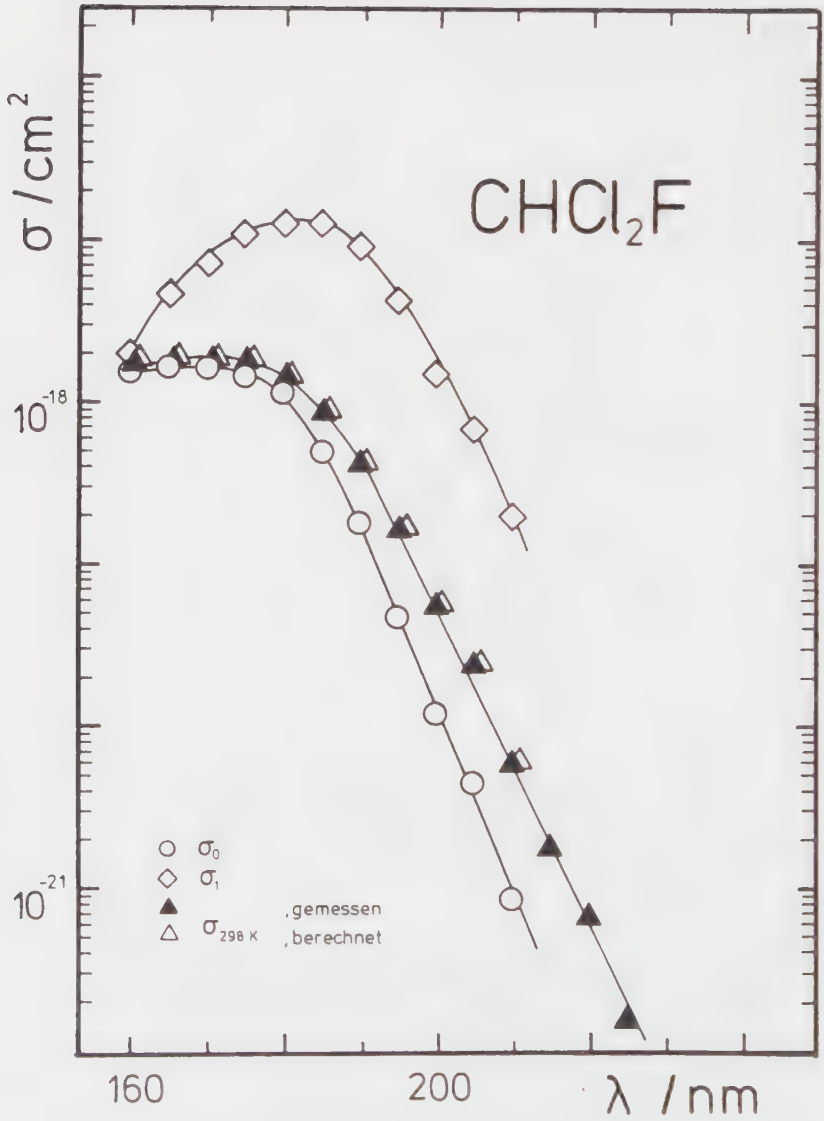


Abb. 52: Absorptionsquerschnitte des 0. und 1. Schwingungsniveaus von CHCl2F im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 210 nm

Tabelle 37: Absorptionsquerschnitte des O., 1. und 2. Niveaus für CCl_2F_2

λ/nm	σ_0/cm	σ_1/cm^2	σ_2/cm^2	$T=298\text{K}$, berechn.	Anteil an $\sigma_{T=298\text{K}}$ $v''=0$ $v''=1$ $v''=2$
185	1,30 (-18)*	3,48 (-18)	8,25 (-18)	1,39 (-18)	89,5 9,6 0,9
190	5,50 (-19)	1,80 (-18)	9,00 (-18)	6,11 (-19)	86,4 11,3 2,3
195	2,00 (-19)	1,06 (-18)	7,00 (-18)	2,43 (-19)	78,9 16,7 4,4
200	5,00 (-20)	5,30 (-19)	4,23 (-18)	7,48 (-20)	64,1 27,2 8,7
205	1,20 (-20)	2,20 (-19)	1,63 (-18)	2,25 (-20)	51,3 37,6 11,1
210	2,50 (-21)	6,80 (-20)	5,60 (-19)	5,87 (-21)	40,9 44,5 14,6
215	7,13 (-22)	3,52 (-20)	1,87 (-19)	2,32 (-21)	29,5 58,2 12,3
220	9,75 (-23)	1,32 (-20)	4,80 (-20)	6,74 (-22)	13,9 75,2 10,9

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

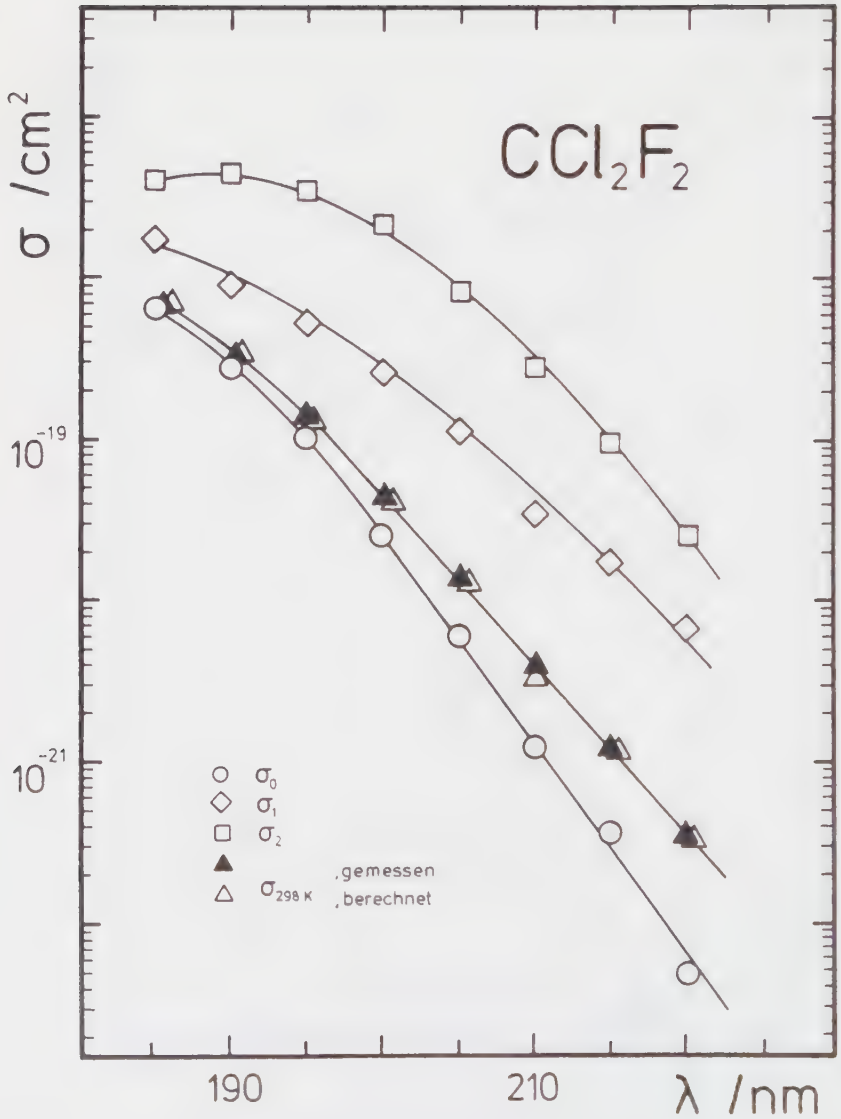


Abb. 53: Absorptionsquerschnitte des 0., 1. und 2. Schwingungsniveaus von CCl_2F_2 im Wellenlängenbereich von 185 nm bis 220 nm

Tabelle 38: Absorptionsquerschnitte des O., 1. und 2. Niveaus für CCl_3F

λ/nm	σ_0/cm	σ_1/cm^2	σ_2/cm^2	$\sigma_{T=298\text{K}}$	berechn.	Anteil an $\sigma_{T=298\text{K}}$
					$v''=0$	$v''=1$ $v''=2$
190	1,68 (-18)*	3,68 (-18)	2,70 (-17)	1,95 (-18)	79,5	13,2 7,3
195	1,04 (-18)	1,87 (-18)	2,15 (-17)	1,21 (-18)	79,7	10,8 9,5
200	5,67 (-19)	1,27 (-18)	9,81 (-18)	6,65 (-19)	78,9	13,3 7,8
205	2,19 (-19)	1,65 (-18)	8,06 (-18)	3,60 (-19)	56,2	32,0 11,8
210	8,96 (-20)	7,03 (-19)	4,20 (-18)	1,54 (-19)	53,7	31,9 14,4
215	2,57 (-20)	4,60 (-19)	1,08 (-18)	6,16 (-20)	38,6	52,1 9,3
220	8,74 (-21)	1,81 (-19)	7,61 (-19)	2,48 (-20)	32,7	51,1 16,2
225	2,59 (-21)	7,71 (-20)	2,22 (-19)	8,96 (-21)	26,7	60,2 13,1
230	9,31 (-22)	2,42 (-20)	1,60 (-19)	3,40 (-21)	25,3	49,8 24,9

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

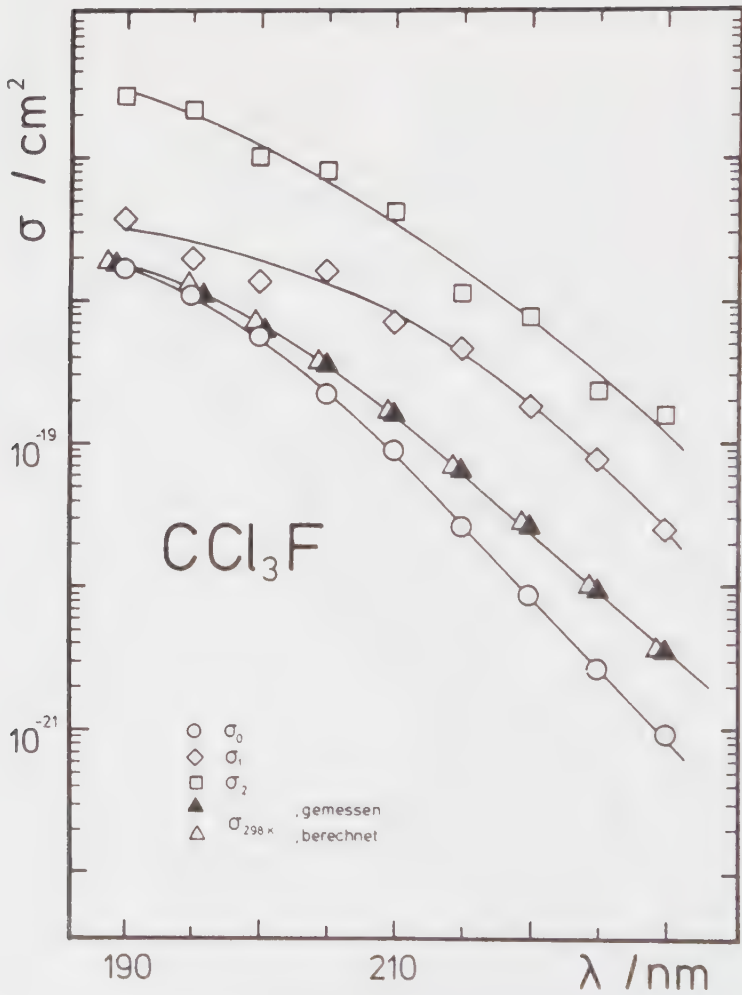


Abb. 54: Absorptionsquerschnitte des 0., 1. und 2. Schwingungsniveaus von CCl3F im Wellenlängenbereich von 190 nm bis 230 nm

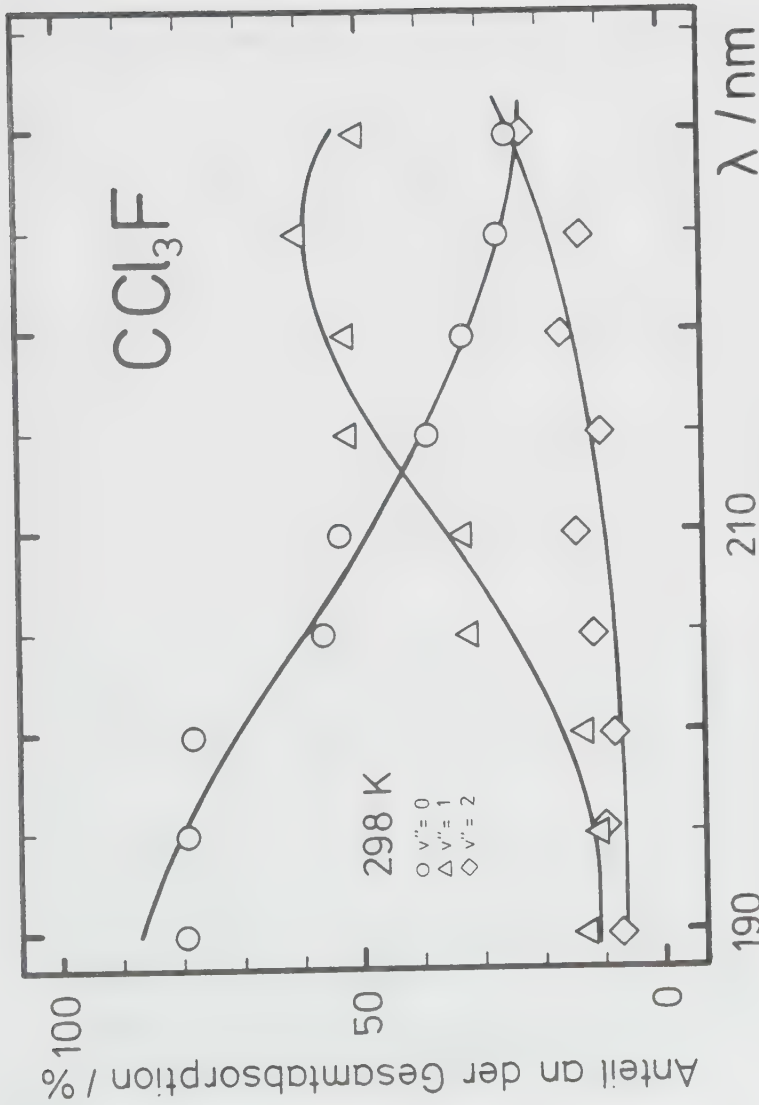


Abb. 55: Anteil des 0., 1. und 2. Schwingungsniveaus an der Gesamtabsorption von CCl_3F im Wellenlängenbereich von 190 nm bis 230 nm

Tabelle 39: Absorptionsquerschnitte des O. und 1. Schwingungsniveaus für N₂O

λ/nm	σ_o/cm^2	σ_1/cm^2	$\sigma_{T=298\text{K}}$, berechn.	Anteil an $\sigma_{T=298\text{K}}$ % $v'' = 0$	$v'' = 1$
160	4,35 (-20)*	5,51 (-20)	4,41 (-20)	93,1	6,9
165	5,52 (-20)	1,12 (-19)	5,83 (-20)	89,4	10,6
170	8,10 (-20)	2,02 (-19)	8,77 (-20)	87,3	12,7
175	1,10 (-19)	3,17 (-19)	1,21 (-19)	85,6	14,4
180	1,30 (-19)	3,53 (-19)	1,42 (-19)	86,3	13,7
185	1,14 (-19)	5,67 (-19)	1,39 (-19)	77,5	22,5
190	8,79 (-20)	4,53 (-19)	1,08 (-19)	76,9	23,1
195	4,45 (-20)	4,46 (-19)	6,66 (-20)	63,1	36,9
200	2,21 (-20)	2,79 (-19)	3,63 (-20)	57,6	42,4
205	1,01 (-20)	1,67 (-19)	1,87 (-20)	50,7	49,3
210	3,60 (-21)	5,58 (-20)	6,48 (-21)	52,5	47,5
215	9,29 (-22)	2,79 (-20)	2,42 (-21)	36,3	63,7
220	1,86 (-22)	1,48 (-20)	9,91 (-22)	17,7	82,3
225	4,57 (-23)	4,86 (-21)	3,11 (-22)	13,9	86,1
230	9,05 (-24)	1,83 (-21)	1,09 (-22)	7,8	92,2
235	1,98 (-24)	5,68 (-22)	3,32 (-23)	5,6	94,4
240	6,00 (-25)	2,30 (-22)	1,32 (-23)	4,3	95,7

*Die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

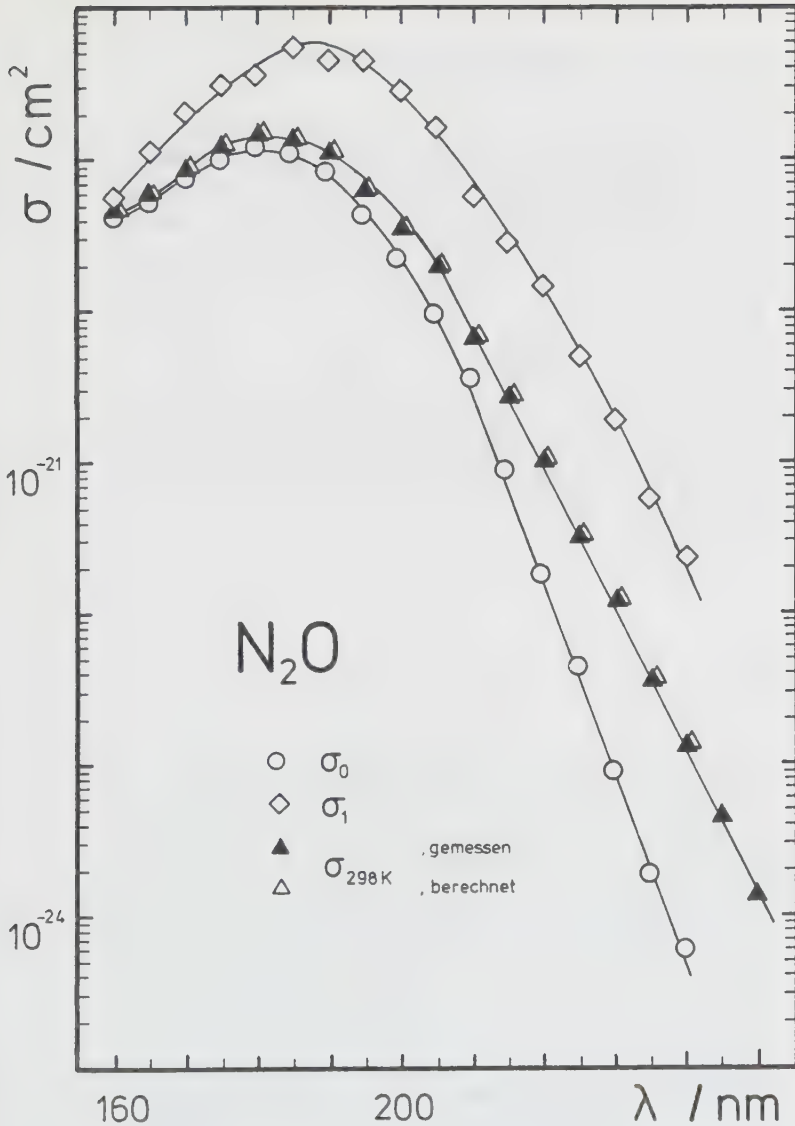


Abb. 56: Absorptionsquerschnitte des 0. und 1. Schwingungsniveaus von N_2O im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 240 nm

10. Begrenzung des Meßverfahrens

Bei Absorptionsmessungen tritt nicht nur durch Absorption des eingestrahltten Lichtes eine Abnahme der Ausgangslichtintensität auf, sondern auch durch seitliche Ausstrahlung von den Molekülen, wenn deren Abmessungen klein gegen die Wellenlänge des Lichts sind (Rayleigh-Streuung). Dieser Anteil wird durch die Größe eines Streuquerschnitts für die Rayleigh-Streuung erfaßt, der somit eine wichtige Aussage über die Wechselwirkung Photon-Molekül macht. In Bereichen sehr niedriger Absorption muß deshalb diskutiert werden, inwieweit der jeweilige Wert des Absorptionsquerschnittes von der Rayleigh-Streuung beeinflußt wird.

10.1 Messung der Rayleigh-Streuung

Relative Messungen zur Bestimmung der molekularen Lichtstreuung können einfach durchgeführt werden, wenn die Lichtintensität senkrecht zur Einstrahlrichtung registriert wird. Für die hier beschriebenen Versuche wurde eine Anordnung benutzt, die auch bei kinetischen Resonanzfluoreszenz-Untersuchungen Verwendung findet⁸⁷⁾. Die Wellenlänge von 308 nm wurde mit einer HO-Resonanzlampe erzeugt, für 253,7 nm wurde eine Quecksilber-Niederdruck-Entladungslampe (Oriol, Hg (A), 17 mA, Nr. C-13-61) eingesetzt. Die Streulichtintensität wurde mit einem Photomultiplier (EMI 9798 QB) gemessen und durch ein Photonen-zählgerät (Ortec, LOG/LIN-Ratemeter Nr. 449) mit angeschlossenem Kompaktschreiber (Philips, Typ DM 8202) nachgewiesen.

10.2 Auswertung der Streulichtmessung

Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Photon an einem Molekül gestreut wird, ist proportional der Teilchenzahl (N) im betrachteten Volumenelement. Die dadurch hervorgerufene Lichtschwächung ($-dI_0$) in Ausbreitungsrichtung (x) wird mathematisch durch den Ausdruck beschrieben

$$-dI_0 = I_0 \cdot \sigma_R \cdot N \cdot dx \quad (26)$$

Das gestreute Licht wird dabei auf der Länge dx des Volumenelements seitlich abgestrahlt. Das gesamte Streulicht I_{Str} ist also gegeben durch

$$I_{Str} = - \frac{dI_0}{dx} = I_0 \cdot \sigma_R \cdot N \quad (26 a)$$

bzw. relativ zur Ausgangsintensität I_0 :

$$I_{Str}/I_0 = \sigma_R \cdot N, \quad (26 b)$$

wobei N die Anzahl der Moleküle pro Kubikzentimeter bedeutet. Andererseits wird nach Trennung der Variablen in Gl. 26 und anschließender Integration für die Intensität des durchgehenden Lichts erhalten (analog der Beziehung für die Absorption nach Lambert-Beer):

$$I = I_0 \exp[-\sigma_R N \cdot x] \quad (26 c)$$

Gl. 26 zeigt formale Gleichheit mit Gl. 7. Dadurch wird verdeutlicht, daß die Querschnitte für Streuung und Absorption additiv sind und, falls nur die Lichtschwächung in Ausbreitungsrichtung bestimmt

wird, voneinander nicht unterschieden werden können. Für den Grenzfall verschwindender Absorption wird demnach die Trübung eines Mediums durch die Streuung bedingt.

Sind I_{Str} und I_0 absolut bekannt, so ergibt nach G. (26 b) eine Auftragung I_{Str}/I_0 als Funktion des Druckes der betreffenden Substanz eine Gerade, aus deren Steigung ein mittlerer Streuquerschnitt erhalten wird. Sind die gemessenen Intensitätswerte jedoch nur proportional den absoluten Intensitäten, dann ist dieses Verfahren brauchbar, wenn der Streuquerschnitt einer Substanz (Index B) als Referenzwert verwendet wird. Relative Streuquerschnitte für andere Substanzen (Index A) ergeben sich dann aus der Überlegung, daß das Verhältnis der Streuquerschnitte gleich dem Verhältnis der experimentell gefundenen Geradensteigung ist:

$$\sigma_A / \sigma_B = m_A / m_B \quad (27)$$

$$\sigma_A = m_A (\sigma_B / m_B) \quad (27 a)$$

Von Shardanand und Prasad Rao⁸⁸⁾ sind absolute Streuquerschnitte für verschiedene Gase im Wellenlängenbereich von 363,8 nm bis 623,8 nm absolut bestimmt worden, die als Referenz herangezogen werden können. Da in der vorliegenden Arbeit nicht in diesem Bereich gemessen wurde, ist es nötig, einen Referenzwert zu extrapolieren. Dazu dient die folgende Überlegung: Aus der Theorie der molekularen Lichtstreuung, die auf Lord Rayleigh⁸⁹⁾ zurückgeht, kann nun ein Ausdruck gefunden werden, der den Streuquerschnitt in Beziehung zur Wellenlänge des Erregerlichts setzt⁹⁰⁾. Danach ist:

$$I_{\text{Str}}/I_0 = \frac{128\pi^5}{3} \cdot \lambda^{-4} \cdot \alpha^2 \cdot F \cdot N \quad (28)$$

In dieser Gleichung ist α die mittlere Polarisierbarkeit des streuenden Moleküls mit der Dimension eines Volumens. F ist ein dimensionsloser Korrekturfaktor (Cabannes-Faktor), der die Depolarisierung des Streulichts berücksichtigt. Für ihn gilt die Beziehung:

$$F = (6 + 6\Delta_u) / (6 - 7\Delta_u) \quad (28a)$$

Dabei ist Δ_u der Depolarisierungsgrad für unpolarisiertes Erregerlicht. Δ_u beträgt z.B. für $\text{CHCl}_3 \approx 0,018$ und für $\text{CH}_3\text{Cl} \approx 0,0290$. Damit wird $F = 1,040$ bzw. $1,044$. Zusammen mit Gl. 26 b folgt aus Gl.28 für den Rayleigh-Streuquerschnitt σ_R :

$$\sigma_R = 1,306 \times 10^4 \cdot \lambda^{-4} \cdot \alpha^2 \cdot F \quad (29)$$

Eine Auftragung $\sigma_R = f(\lambda^{-4})$ ergibt demnach eine Gerade, wenn α und F konstant sind. Shardanand und Prasad Rao⁸⁹⁾ haben dies für den von ihnen untersuchten Bereich zeigen können; für die wesentlich kürzere Wellenlänge $\lambda = 121,57 \text{ nm}$ (Lyman- α) finden sie jedoch eine Abweichung zu größeren Werten, die z.B. für Argon etwa 50 % beträgt. Aus ihrer Auftragung $\sigma_R = f(\lambda^{-4})$ läßt sich für die in der vorliegenden Arbeit ausgewählten Wellenlängen $\lambda = 308 \text{ nm}$ und $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ für Argon ein Streuquerschnitt von $5,3 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$ bzw. $3,5 \times 10^{-25} \text{ cm}^2$ extrapolieren. Auf diese Werte sind die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Streuquerschnitte bezogen.

Tabelle 40: Rayleigh-Streuquerschnitte und mittlere Polarisierbarkeiten bei $\lambda = 308 \text{ nm}$

	m_A / cm^3	σ_R / cm^2	$\alpha \sqrt{F} / \text{m}^3$
CCl_4	1,527 (-17)	2,22 (-24)	1,24 (-29)
CHCl_3	1,051 (-17)	1,53 (-24)	1,03 (-29)
CCl_3F	1,022 (-17)	1,48 (-24)	1,01 (-29)
CH_2Cl_2	6,694 (-18)	9,73 (-25)	8,19 (-30)
CHCl_2F	6,665 (-18)	9,68 (-25)	8,17 (-30)
CCl_2F_2	6,754 (-18)	9,81 (-25)	8,22 (-30)
CH_3Cl	3,055 (-18)	4,44 (-25)	5,53 (-30)
CH_2ClF	3,126 (-18)	4,54 (-25)	5,60 (-30)
CHClF_2	3,283 (-18)	4,77 (-25)	5,73 (-30)
CClF_3	3,313 (-18)	4,81 (-25)	5,76 (-30)
CH_4	9,323 (-19)	1,35 (-25)	3,06 (-30)
CH_2F_2	1,041 (-18)	1,51 (-25)	3,23 (-30)
CHF_3	9,719 (-19)	1,41 (-25)	3,12 (-30)
CF_4	1,081 (-18)	1,57 (-25)	3,29 (-30)
$\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$	9,209 (-18)	1,34 (-24)	9,60 (-30)
$\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$	7,460 (-18)	1,08 (-24)	8,64 (-30)
$\text{CF}_3-\text{CClF}_2$	4,513 (-18)	6,56 (-25)	6,72 (-30)
$\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	3,597 (-18)	5,23 (-25)	6,00 (-30)
CH_3-CCl_3	7,774 (-18)	1,13 (-24)	8,82 (-30)
$\text{CH}_3-\text{CClF}_2$	3,357 (-18)	4,88 (-25)	5,80 (-30)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	3,032 (-18)	4,41 (-25)	5,51 (-30)
N_2O	5,537 (-18)	3,68 (-25)	5,04 (-30)
CO_2	1,182 (-18)	1,72 (-25)	3,44 (-30)

Abb. 57 zeigt Auftragungen nach Gl. 26 b für die Substanzen CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl und CH_4 bei $\lambda = 308 \text{ nm}$. Die auf Argon bezogenen Streuquerschnitte sind in Tab. 40 zusammengefaßt. Sie sind von der Größenordnung 10^{-25} cm^2 , die stark chlorhaltigen Verbindungen CCl_4 , CHCl_3 , CCl_3F , $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$,

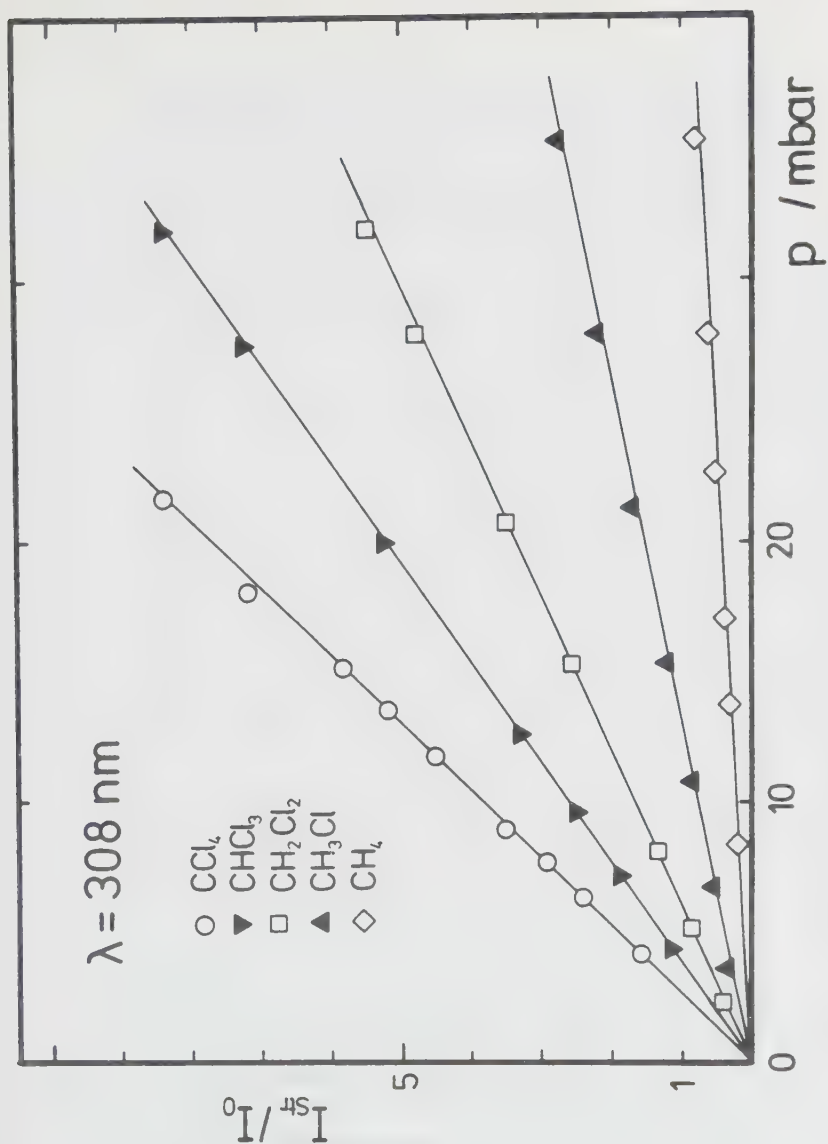


Abb. 57: Geraden zur Bestimmung von Rayleigh-Streuquerschnitten bei $\lambda = 308 \text{ nm}$ für die Substanzen CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CCl_4

CCl_2F_2 - CCl_2F_2 und CH_3 - CCl_3 sind $> 10^{-24} \text{ cm}^2$. Damit überwiegt für Wellenlängen $> 300 \text{ nm}$ die Streuung gegenüber der Absorption (Tab. 25). Die Daten in Tab. 40 zeigen auch, daß durch Absorptionsmessungen allein keine wesentlich niedrigeren Absorptionsquerschnitte als 10^{-24} cm^2 im Wellenlängenbereich $< 300 \text{ nm}$ erreichbar sind. Um den Einfluß der Streuung bei $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ abzuschätzen, wurden für die Substanzen, die um 250 nm meßbar absorbieren, ebenfalls relative Streuquerschnitte (σ_R) bestimmt und mit nach Gl. 9 berechneten Werten (σ_{Abs}) verglichen (Tab. 41).

Tabelle 41: Einfluß der Rayleigh-Streuung bei $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ auf Absorptionsmessungen

	σ_{Abs}	σ_R	$\sigma_R/\sigma_{\text{Abs}} \times 100 \%$
CCl_4	7,12 (-22)*	4,85 (-24)	0,7
CHCl_3	2,57 (-23)	3,47 (-24)	13,5
CCl_3F	3,54 (-23)	3,34 (-24)	9,4
CH_2Cl_2	3,65 (-24)	2,11 (-24)	57,8
$\text{CCl}_2\text{F}-\text{CCl}_2\text{F}$	3,68 (-24)	2,90 (-24)	78,8
CH_3-CCl_3	1,45 (-22)	2,45 (-24)	1,7

*Die zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben

Aus Tab. 41 geht hervor, daß für die Substanzen CHCl_3 , CCl_3F , CH_2Cl_2 und $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CCl}_2\text{F}$ bereits bei $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ die Lichtstreuung von Bedeutung ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden größere Streuquerschnitte als nach Shardanand und Prasad Rao⁸⁸⁾ und Shemansky⁹¹⁾ erhalten. Nach Shardanand und Pra-

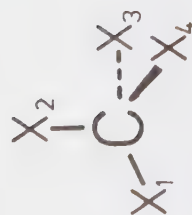
sad Rao⁸⁸⁾ ergibt sich bei $\lambda = 308 \text{ nm}$ für CCl_2F_2 ein Wert von $8,0 \times 10^{-25} \text{ cm}^2$, für CHClF_2 $4,6 \times 10^{-25} \text{ cm}^2$, für CF_4 $1,1 \times 10^{-25} \text{ cm}^2$ und für CH_4 $1,0 \times 10^{-25} \text{ cm}^2$. Nach Shemansky⁹¹⁾, dessen Angaben auf Berechnungen beruhen, wird bei $\lambda = 308 \text{ nm}$ ein Streuquerschnitt von $1,3 \times 10^{-25} \text{ cm}^2$ erhalten. In beiden Arbeiten ist für die genannten Substanzen die Wellenlängenabhängigkeit der Polarisierbarkeit ausdrücklich nicht berücksichtigt.

Aus den Streuquerschnitten in Tab. 40 werden nach Gl. 29 auch Werte für die mittlere Polarisierbarkeit (α/F) bei $\lambda = 308 \text{ nm}$ abgeschätzt. Wie Tab. 40 und Abb. 58 zeigen, folgen sie in ihrer Größe der Gruppierung nach der Anzahl der Chloratome, so daß wie bei den Übergangsmomenten (Abb. 41) ein bestimmter (mittlerer) Beitrag je Chloratom ($2,48 \times 10^{-30} \text{ m}^3$) angegeben werden kann. Die optische Polarisierbarkeit kann deshalb ebenfalls zur Einteilung der Substanzen nach Tab. 1 herangezogen werden. Die Tatsache, daß die Polarisierbarkeit der Anzahl der Chloratome im Molekül direkt proportional ist, bedeutet, daß die Orbitale, die durch Licht angeregt werden, deutlich von den übrigen getrennt sein müssen. Sie unterstützt deshalb die Interpretation der ab-initio-Berechnung (Kap. 8.4).

Der Einzelbeitrag je Chloratom kann als Polarisierbarkeit der C-Cl Bindung aufgefaßt werden und ist vergleichbar den Daten, die Stuart⁹⁰⁾ z.B. für CH_3Cl angibt:

$\alpha_l = 3,2 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, $\alpha_t = 2,2 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ und $\alpha_v = 2,2 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, wobei die Indices l, t, v für längs, transversal und vertikal zur Bindungsrichtung stehen.

POLARISIERBARKEIT



,wo $\text{X}_1, \text{X}_2, \text{X}_3, \text{X}_4 = \text{H}, \text{Cl}$ oder F

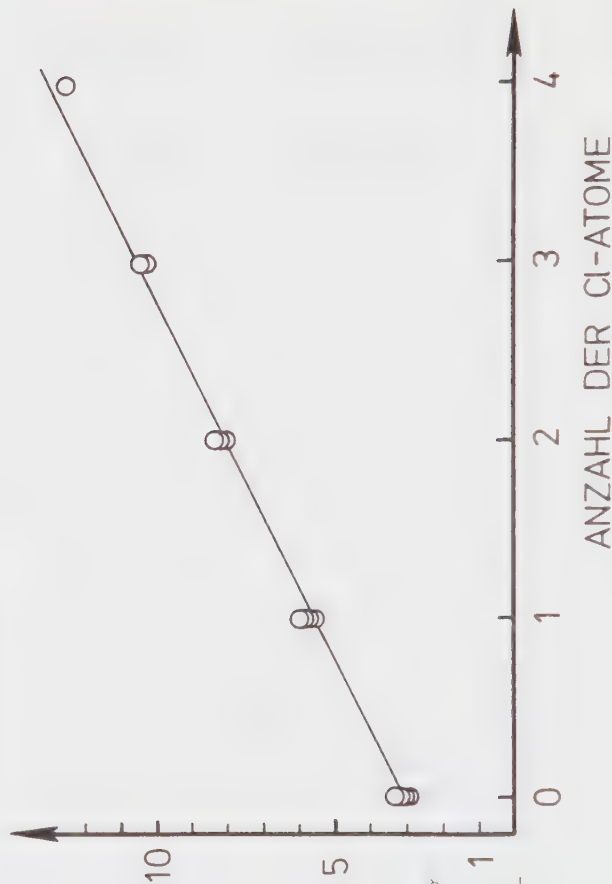


Abb. 53: Die mittlere Polarisierbarkeit $\alpha \sqrt{F}$ bei $\lambda = 308 \text{ nm}$ in Abhängigkeit von der Anzahl der Chloratome im Molekül

11. Photolyseexperimente zur Bestimmung des Absorptionsquerschnitts

Eine Möglichkeit, den Verlauf einer Photolyse zu verfolgen, besteht im Nachweis einer Substanz, die als Fänger der im Primärprozeß gebildeten Radikale eingesetzt wird. Da ein empfindliches Nachweisgerät für Stickstoffmonoxid auf der Basis der Chemilumineszenzreaktion mit Ozon zur Verfügung stand⁹²⁾, lag es nahe, Gemische von chlorierten Kohlenwasserstoffen mit geringen Mengen an Stickstoffmonoxid zu bestrahlen und den Reaktionsverlauf anhand der Abnahme der NO-Konzentration zu verfolgen. Dabei wurde dieses Reaktionssystem auf die Möglichkeit hin untersucht, Absorptionsquerschnitte halogener Kohlenwasserstoffe bei einer bestimmten Wellenlänge oder als Grenzwert für einen Wellenlängenbereich zu ermitteln.

11.1 Versuchsanordnung für Photolyseexperimente

Die für die Photolyseexperimente benutzte Anordnung ist schematisch in Abb. 59 dargestellt. Sie besteht aus einer Einrichtung zum Herstellen von Gasgemischen mit Spurengasanteilen im ppmv-Bereich, einem Reaktionsgefäß aus Glas zur Aufnahme des Substanzgemisches während der Photolyse, der Lichtquelle und dem Nachweisgerät für Stickstoffmonoxid mit angeschlossenen Schreiber, auf dem die zeitliche Änderung der Stickstoffmonoxid-Konzentration kontinuierlich verfolgt werden kann.

Gasgemische von Stickstoff mit geringen Mengen an Stickstoffmonoxid wurden durch Umfüllen an einer Hochdruckmischapparatur aus Edelstahl (Hoke-Bauteile) hergestellt. Drücke bis 205 bar wurden mit einem kapazitativ arbeitendem Druckaufnehmer (Setra-Systems Inc., Modell G 204) oder einem Bourdon-Manometer (Wika) gemessen. Für Drücke unterhalb von 1 bar standen ebenfalls Kapazitätsmanometer (MKS Baratron, Typ 220) zur Verfügung. Das erreichbare Endvakuum war besser als 0,035 mbar und der Druckanstieg im evakuierten Zustand betrug $5 \times 10^{-5} \text{ mbar s}^{-1}$. Der für die Gasgemische verwendete Stickstoff (Messer-Griesheim) besaß einen angegebenen Reinheitsgrad von $> 99,996 \text{ Vol } \%$ und durchströmte unmittelbar vor Eintritt in die Apparatur eine Absorber-Patrone (Oxisorb), um die restlichen Spurengasanteile zu erniedrigen. Das Stickstoffmonoxid (Messer-Griesheim) hatte eine Reinheit von $> 99,85 \text{ Vol } \%$. Es wurde ebenfalls durch eine Absorber-Patrone geleitet und anschließend über eine Kühlfalle mit gefrorenem n-Pentan (143 K), um mögliche Stickstoffdioxidspuren zu entfernen. Das Zumischen des chlorierten Kohlenwasserstoffs und die endgültige Einstellung der Stickstoffmonoxid-Konzentration auf etwa 10 ppmv erfolgte daraufhin in einer Niederdruckmischapparatur aus Glas. Diese ist mit Glasventilen, die mit Teflon- und Viton-Ringen abgedichtet werden, ausgerüstet (J. Young, Scientific Glasware Ltd.). Die Anschlüsse bestehen aus flexiblem Ringwellschlauch (Metallschlauchfabrik Pforzheim) und Absperrventilen (Hoke) aus Edelstahl. Das erreichbare Endvakuum lag bei $\leq 6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ (gemessen mit einer Penningvac-Meßröhre, Typ PR 31 (Leybold-Heraeus)). Der Druckanstieg in gut ausgepumpten Zustand betrug $1 \times 10^{-7} \text{ mbar s}^{-1}$.

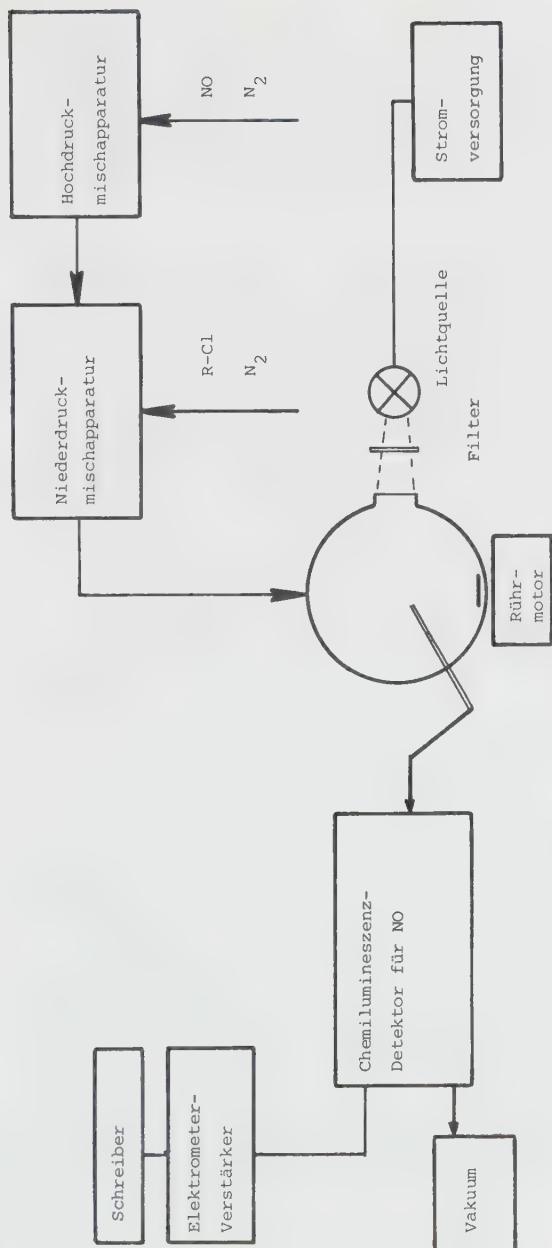


Abb. 59: Versuchsanordnung für Photolyseexperimente

Während des Abfüllens des chlorierten Kohlenwasserstoffes in das Photolysegefäß wurde darauf geachtet, daß dieser nicht kondensierte (zu erkennen am Niederschlag an der Wand oder an der Aerosolbildung im Gefäß). In beiden Mischapparaturen wurde kein Quecksilber-Manometer verwendet.

Das Photolysegefäß besteht aus einem Glaskolben (Schott, Duran 50, 4300 cm³ Inhalt) mit einem Anschluß zum Füllen und Evakuieren und einer eingesmolzenen Kapillare zum Entnehmen der Probe. Es ist mit einem Quarzfenster (Suprasil) von 1 mm Dicke und 35 mm Durchmesser verschlossen. Der effektive Lichtweg im Gefäß beträgt 24 cm. Während der Photolyse wurde das Gasgemisch ständig gerührt, um möglichst homogene Durchmischung zu gewährleisten.

Als Lichtquelle zur Erzeugung der Wellenlänge von 253,7 nm wurde die Quecksilber-Niederdrucklampe verwendet, die auch zum Überprüfen des Monochromators benutzt worden war (Kap. 3.2). Die kurzwellige Quecksilber-Resonanzlinie im Emissionsspektrum bei $\lambda = 184,9$ nm konnte mit Hilfe eines ultraviolett durchlässigen Schwarzglasfilters (Schott, UG 5, 1 mm dick, Transmission bei 220 nm < 10 %) vollständig absorbiert werden. Für die Experimente bei Wellenlängen > 280 nm wurde eine 600 W Xenon-Quecksilber Hochdrucklampe (Hanovia, Typ 941 B-1) verwendet. Auf der kurzwelligen Seite wurde ihre Strahlung durch ein Kantenfilter (Schott, WG 305, 1 mm dick, 10 % Transmission bei 280 nm) begrenzt. Für CCl₃F z.B. ist mit der angegebenen Bindungsenergie (Tab. 30) eine Photodissoziation in CCl₂F- und Cl-Radikale für Wellenlängen < 375 nm energetisch möglich. Im nutzbaren Wellenlängenbereich

von 280 nm bis 375 nm beträgt die effektive Bestrahlungsstärke, die das absorbierende Gas erreicht, etwa 4×10^{16} Photonen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Dieser Wert wurde aus den verfügbaren Herstellerangaben zur Emission der Hochdrucklampe und zur Transmission von Fenster und Kantenfilter abgeschätzt.

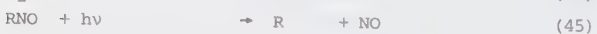
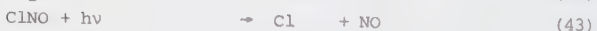
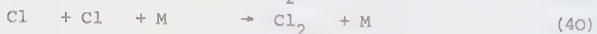
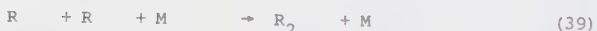
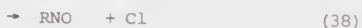
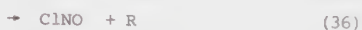
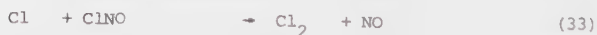
Während der Photolyse der Gasgemische, die aus dem jeweiligen Kohlenwasserstoff, Stickstoff und etwa 10 ppmv Stickstoffmonoxid bei einem Gesamtdruck von ≈ 1013 mbar bestanden, wurde die Abnahme der NO-Konzentration kontinuierlich bzw. in zeitlichen Abständen mit dem Chemilumineszenz-Detektor verfolgt. Die Empfindlichkeit des NO-Nachweises wurde durch den Zusatz von Kohlenwasserstoffen (KW) unterschiedlich beeinflusst. Sie betrug bei diesen Experimenten (in den Einheiten: nA ppmv NO^{-1} mbar KW^{-1}) 0,069 für CCl_4 , 0,043 für CHCl_3 und 0,024 für CCl_3F . In reinem Stickstoff dagegen wurde eine Empfindlichkeit von 15 nA ppmv NO^{-1} erhalten; die Nachweisgrenze lag bei 0,25 ppb NO.

11.2 Diskussion der ablaufenden Reaktionen

Die Interpretation der zeitlichen Abnahme der Stickstoffmonoxid-Konzentration während der Bestrahlung hängt von dem Mechanismus ab, mit dem das Reaktionssystem beschrieben wird. Dieser Mechanismus legt die (rechnerischen) Quantenausbeuten bezüglich der Bildung von Produkten oder des Verbrauchs an Reaktanden fest. Die folgenden Reaktionen sollen zur Photolyse chlorhaltiger Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Stickstoffmonoxid diskutiert werden:



wobei zunächst $\text{R} = \text{R}', \text{R}'', \text{R}'''$



Dieser Mechanismus kann für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Photolyseexperimente vereinfacht werden.

Als Primärschritt kommt bei Wellenlängen $\lambda > 250$ nm fast nur Reaktion (30 a) in Frage. Zum Entstehen von 2 Chloratomen sind 5,6 eV (222 nm) erforderlich, Rebbert⁷⁵⁾ schließt deshalb auch die Bildung von molekularem Chlor aus.

Die Wirksamkeit der folgenden Reaktionen hängt sehr von der Reaktivität der im Primärschritt gebildeten Radikale ab. Reaktion (31) ist unter den gewählten Bedingungen ($[M] = 2,46 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $[NO] = 2,46 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $k_{31} = 1,5 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1(4)}$), recht schnell; die Lebensdauer der Chlorradikale beträgt zu Anfang der Photolyse danach $\approx 1,3$ ms. Das bei dieser Reaktion entstehende Produkt Nitrosylchlorid wird in der Folgereaktion (33) ziemlich rasch durch die Cl-Atome abgebaut ($k_{33} = 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1(4)}$) und dadurch NO zurückgebildet. Über die Reaktion der Alkylradikale (32, 34, 37, 38), aber auch über Reaktion 35 und 36 ist wenig bekannt. Wenn nur die Reaktionen 30 a, 31 und 32 ablaufen, ist die Quantenausbeute für den Verbrauch an NO, ϕ_{NO} , gleich zwei. Die NO zurückbildenden Reaktionen (33, 34, 35, 37) tragen jedoch dazu bei, daß die Quantenausbeute für den Verbrauch an NO im Reaktionssystem erheblich kleiner als zwei wird, so daß für die nachfolgende Diskussion $\phi_{NO} \approx 1$ realistisch ist. Die Rekombinationsreaktionen (39, 40, 41) sind unter den gewählten Bedingungen sicher nicht sehr wirksam, da die gebildeten Radikalkonzentrationen zu niedrig sind. Ebenso können aus demselben Grund die Photolysereaktionen (42 - 45) vernachlässigt werden. Ihr Einfluß würde selbst bei einer Konzen-

tration des absorbierenden Moleküls von 10 ppmv weniger als 0,1 % betragen. Als wesentliche Reaktionen verbleiben also 30 a, 31 - 38.

11.3 Photolyse bei $\lambda = 253,7$ nm

Beispiele für typische Abfallkurven für den Verbrauch von Stickstoffmonoxid im Reaktionssystem, die in diesen Experimenten erhalten wurden, sind in Abb. 60 für die Substanzen CCl_4 , CHCl_3 und CCl_3F dargestellt. Die Auftragungen machen deutlich, daß der zeitliche Verbrauch von Stickstoffmonoxid unter den gewählten Bedingungen nach nullter Ordnung verläuft. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, daß die Quantenausbeute für den Verbrauch von Stickstoffmonoxid ϕ_{NO} zu Anfang der Photolyse konstant bleibt. Mit der Annahme, daß für die Photolyse von CCl_4 , CHCl_3 und CCl_3F bei $\lambda = 253,7$ nm derselbe Mechanismus gilt und die gebildeten Alkylradikale annähernd die gleiche Reaktivität besitzen, kann ϕ_{NO} in allen drei Gasgemischen als gleich angesehen werden. Aus den Absorptionsquerschnitten nach Abb. 11 (CCl_4), 13 (CCl_3F) und 18 (CHCl_3) bzw. durch Extrapolation nach Gl. 9 kann abgeschätzt werden, daß bei den hier eingestellten Partialdrücken weniger als 3 % des eingestrahlten Lichtes vom Kohlenwasserstoff absorbiert werden. Die Bedingung für die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes (Gl. 7), daß das absorbierende Gas optisch dünn sein muß, ist hiernach erfüllt.

Zur Auswertung der Photolyseexperimente wird der gefundene NO-Verbrauch auf den Partialdruck des ein-

gesetzten Methan-Derivats bezogen. Mit dem als bekannt vorausgesetzten Absorptionsquerschnitt von CCl_4 bei dieser Wellenlänge können daraus Absorptionsquerschnitte von CCl_3F und CHCl_3 erhalten werden. Diese Daten sind in Tab. 42 zusammen mit den nach Gl. 9 extrapolierten Werte zusammengefaßt und in den Abb. 13 und 18 miteingezeichnet. Bemerkenswert erscheint auch, daß kein NO-Verbrauch in Abwesenheit von Methan-Derivaten gefunden wird.

Tabelle 42: Verbrauch von Stickstoffmonoxid in Gasgemischen mit chlorierten Methanen während der Bestrahlung mit der Quecksilber-Linie $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ bei $T = 298 \text{ K}$ und $p = 1013,2 \text{ mbar}$

Substanz	Partialdruck des Kohlen- wasserstoffs p/mbar	Verbrauch von NO ppmv min ⁻¹	relativer NO- Verbrauch ppmv min ⁻¹ mbar ⁻¹	Absorptions- querschnitt $\sigma_{253,7 \text{ nm}}/\text{cm}^2$
CCl_4	120	0,410	3,42 (-03)*	8,0 (-22) ^{a)}
CHCl_3	190	0,029	1,53 (-04)	2,8 (-23) ^{a)} 3,5 (-23) ^{b)}
CCl_3F	484	0,057	1,20 (-04)	3,4 (-23) ^{a)} 2,8 (-23) ^{b)}

a) berechnet mit Gleichung 9 und Daten aus Tab. 24

b) aus Photolyseexperiment relativ zum Wert von CCl_4 bestimmt

* die jeweils zugehörigen Zehnerexponenten sind in Klammern angegeben.

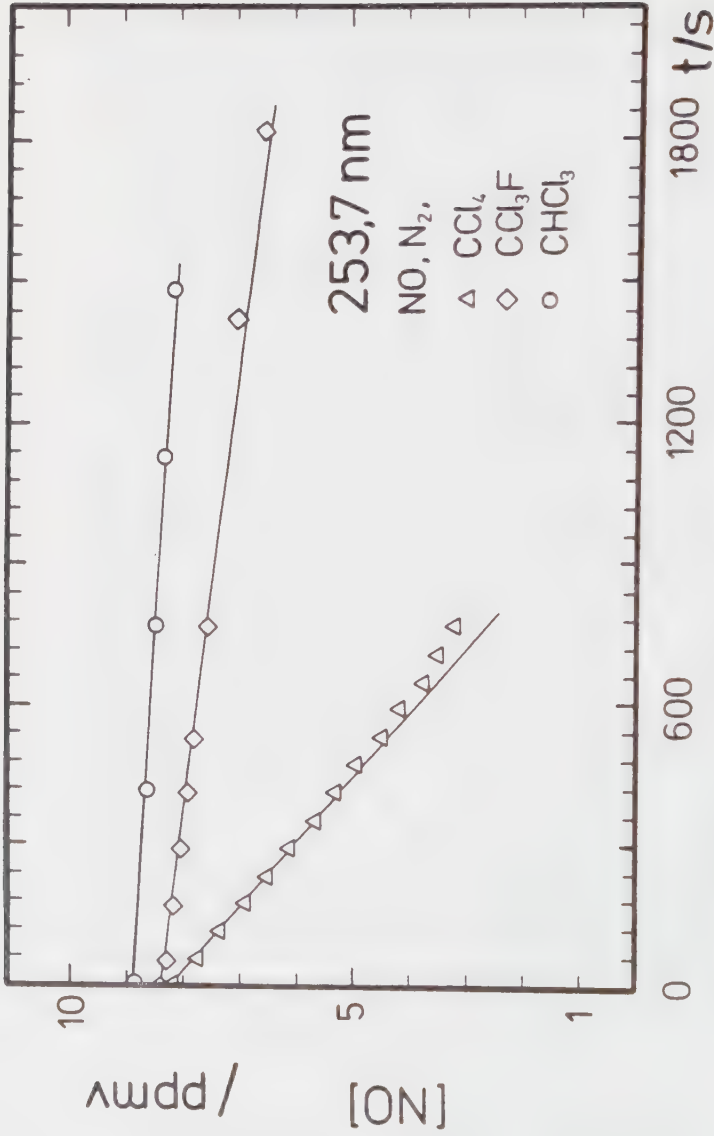


Abb. 60: Typischer NO-Verbrauch bei der Bestrahlung von Gasgemischen mit der Wellenlänge $\lambda = 253,7$ nm. Die Gasgemische bestehen aus:

483,7 mbar CCl_3F , 590,9 mbar N_2 und 8,4 ppmv NO
 190,4 mbar $CHCl_3$, 620,0 mbar N_2 und 8,9 ppmv NO
 119,9 mbar CCl_4 , 880,1 mbar N_2 und 8,2 ppmv NO

11.4 Photolyse bei $\lambda > 280$ nm

In Ergänzung zu den Experimenten bei $\lambda = 253,7$ nm wurden mehrere Versuche durchgeführt, um das Absorptionsverhalten von CCl_3F bei Wellenlängen um 300 nm zu untersuchen. Dabei sollte die Frage geklärt werden, ob im Wellenlängenbereich bis zur theoretischen Grenze der Absorption, die bei den chlorierten Alkanen durch die Stärke der C-Cl Bindung bestimmt wird, noch nennenswerte Lichtabsorption stattfindet. Zu diesem Zweck wurden Gasgemische aus CCl_3F , N_2 und etwa 10 ppmv NO bei einem Gesamtdruck von etwa 1 bar mit der Xenon-Quecksilber Hochdrucklampe bestrahlt. Dabei wurde das Kantenfilter WG 305 benutzt. Da es sich herausstellte, daß der Verbrauch von Stickstoffmonoxid im ausgenutzten Wellenlängenbereich nur sehr langsam voran geht, wurden die Gemische bis zu einer Gesamtzeit von 150 Stunden bestrahlt. Um mögliche Schwankungen in der Empfindlichkeit des NO-Detektors während solch langer Zeitspannen zu berücksichtigen und der Einfluß von Dunkelreaktionen auf den erhaltenen Wert durch die Auswertung zu unterbinden, wurde das Signal der bestrahlten Probe immer mit dem eines Referenzgemisches identischer Zusammensetzung verglichen. Dieses mit der bestrahlten Probe gleichzeitig abgefüllte Gemisch war während der Zeitdauer des Experiments keiner Lichteinwirkung ausgesetzt. Ein typisches Ergebnis dieser Versuche ist in Abb. 61 dargestellt. Hier wird bei einem CCl_3F -Partialdruck von 649,3 mbar ein Verbrauch an NO von 6×10^{-4} ppmv min⁻¹ gefunden, entsprechend einem relativen Verbrauch von $9,24 \times 10^{-7}$ ppmv min⁻¹ mbar⁻¹ (Tab. 42).

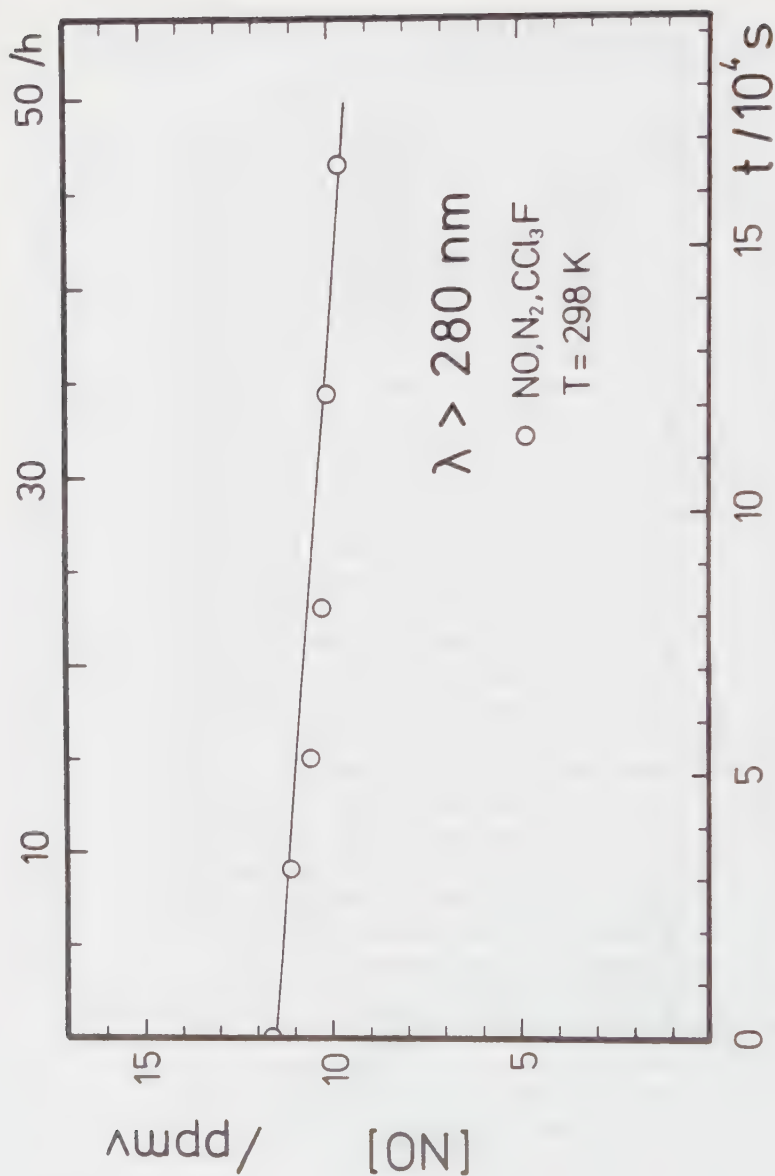


Abb. 61: Typischer NO-Verbrauch bei der Bestrahlung von Gasgemischen mit Wellenlängen $\lambda > 280$ nm. Das hier verwendete Gasgemisch bestand aus: 649,3 mbar CCl_3F , 344,0 mbar N_2 und 11,6 ppmv NO

Um von diesem Ergebnis zu einem Wert für den Absorptionsquerschnitt zu gelangen, sind einige Überlegungen zum Mechanismus des Reaktionssystems notwendig. Entsprechend der Reaktionen (30) bis (38) wird ϕ_{NO} während des Anfangs der Photolyse nicht größer als zwei sein. Sobald aber ausreichende Mengen an Zwischenprodukten gebildet sind, kann ϕ_{NO} je nach Wirksamkeit der NO-bildenden Reaktionen erheblich kleiner als zwei sein. In erster Näherung kann nun wie gezeigt $\phi_{\text{NO}} = 1$ angenommen werden. Zusammen mit dem abgeschätzten Wert der spektralen Bestrahlungsstärke kann daraus ein Absorptionsquerschnitt erhalten werden. Es ist dann nach Gl. 8:

$$\sigma_{280-375 \text{ nm}} = \frac{|\ln[1 - (I_{\text{Abs}}/I_0)]|}{\ell \cdot N} \approx 7 \times 10^{-27} \text{ cm}^2 \quad (46)$$

Ein weiterer Weg, die Absorption von CCl_3F abzuschätzen führt über den Vergleich des NO-Verbrauchs bei der Photolyse mit der Quecksilber-Hochdrucklampe einerseits und mit der Niederdrucklampe andererseits.

Die Bestrahlungsstärke der Niederdrucklampe bei $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ beträgt $3,73 \times 10^{15} \text{ Photonen/cm}^2\text{s}$ (wenn dieselbe Versuchsanordnung als Aktionometer benutzt wird), das ist rund 1/10 der Lichtstärke der Hochdrucklampe in dem Bereich von 280 nm bis 375 nm. Die CCl_3F -Photolyse bei $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ ergibt einen rund 100-fachen NO-Verbrauch. Der Absorptionsquerschnitt $\sigma_{280-375 \text{ nm}}$ ist demnach etwa 1000 mal kleiner als $\sigma_{253,7}$ (Tab. 42), also $< 2,8 \times 10^{-26}$. Ein Absorptionsquerschnitt $\sigma \approx 10^{-26}$ ergibt sich auch, wenn das Integral unter der nach Gl. 9 extrapolierten Absorptionskurve für den Wellenlängenbereich von 280 nm bis 375 nm gebildet wird.

11.5 Diskussion des Ergebnisses der Photolyse- experimente

Die Übereinstimmung der Absorptionsquerschnitte bei $\lambda = 253,7 \text{ nm}$, die nach zwei unterschiedlichen Methoden (Absorption und Photolyse) erhalten wurden, rechtfertigt die Annahmen, die bezüglich des Reaktionsmechanismus notwendig waren. Sie stützt darüberhinaus das Argument, daß die Absorptionskurven ($\ln \sigma = f(\lambda)$) von CCl_3F und CHCl_3 in ihrem langwelligen Abschnitt durch einen linearen Ansatz angenähert werden dürfen. Ferner zeigt dieses Ergebnis, daß die Lichtabsorption durch diese Moleküle auch bei sehr niedrigen Absorptionsquerschnitten bereits zur Dissoziation führt.

Ein so kleiner Gesamtabsorptionsquerschnitt $\sigma(\Delta\lambda)$ im Wellenlängenbereich um 300 nm und darüber bedeutet, daß die Abbaurate von CCl_3F in der Troposphäre verschwindend klein sein muß, wenn homogene photochemische Prozesse betrachtet werden. Mit den Daten, die von Bener⁹³⁾ und Peterson⁹⁴⁾ für den Strahlungsfluß des Sonnenlichts, das die Troposphäre, im Wellenlängenbereich von 290 nm bis 375 nm erreicht, angegeben werden, und der Quantenausbeute $\phi_{(1 \text{ Cl})} = 1$ folgt für die troposphärische Abbaurate von CCl_3F :

$$x = \int_{290}^{375} \phi(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) \cdot \phi(\lambda) \cdot d\lambda \quad (47)$$

$$= \phi_{290-375 \text{ nm}} \cdot \sigma_{290-375 \text{ nm}} \cdot \phi \quad (47 \text{ a})$$

$$< 10^{-10} \text{ s}^{-1} \quad (\sim 0,003 \text{ pro Jahr}),$$

wobei $\phi_{290-375 \text{ nm}} \approx 1,0 \times 10^{16} \text{ Quanten s}^{-1} \text{ (93-94)}$.

Die Photodissoziation von CCl_3F in der homogenen Gasphase stellt demnach für die Troposphäre keine effektive Senke dar.

Literaturverzeichnis

- 1) M.J. Molina und F.S. Rowland,
Nature (London), 249, 810 (1974)
- 2) F.S. Rowland und M.J. Molina,
Rev. Geophys. Space Phys., 13, 1 (1975)
- 3) F.S. Rowland und M.J. Molina,
J. Phys. Chem., 80, 2049 (1976)
- 4) F.S. Rowland,
"Chlorofluorocarbons and Ozone",
Batelle-Institut e.V., Frankfurt, Mai 1976
- 5) N.W. Luft,
J. Chem. Phys., 23, 1973 (1955)
- 6) J.B. Farmer, I.H.S. Henderson, F.P. Lossing
und D.G.H. Morsden,
J. Chem. Phys., 24, 348 (1956)
- 7) R.K. Curran,
J. Chem. Phys., 34, 2007 (1961)
- 8) J.A. Kerr,
Chem. Rev., 66, 465 (1966)
- 9) S.W. Benson,
J. Chem. Educ., 42, 502 (1965)
- 10) J.E. Lovelock, R.J. Maggs und R.J. Wade,
Nature (London), 241, 194 (1973)
- 11) M. Nicolet,
Rev. Geophys. Space Phys., 13, 593 (1975)
- 12) R.D. Hudson, Hrsg.,
"Chlorofluoromethanes in the Stratosphere",
NASA Ref. Publ. 1010, Washington, D.C., USA,
1977

- 13) NASA Panel for Data Evaluation,
"Chemical Kinetic and Photochemical Data for
Use in Stratospheric Modelling",
NASA JPL-Publ. 79-27, Pasadena, C.A., USA,
15. April 1979
- 14) R.T. Watson,
J. Phys. Chem. Ref. Data, 6, 871 (1977)
- 15) P.J. Crutzen, I.S.A. Isaksen und J.R. McAfee,
J. Geophys. Res., 83, 345 (1978)
- 16) J.A. Logan, M.J. Prather, S.C. Wofsy und
M.B. McElroy,
Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 290, 187
(1978)
- 17) F.S. Rowland, J.E. Spencer und M.J. Molina,
J. Phys. Chem., 80, 2711 (1976)
- 18) H.S. Johnston und J. Podolske,
Rev. Geophys. Space Phys., 16, 491 (1978)
- 19) C. Hubrich, C. Zetzsch und F. Stuhl,
vorgetragen bei: "Spectroscopy and Kinetics
of Atmospheric Constituents", NATO Advanced
Study Institute, 13. - 26.3.1977, Arabba,
Italien
- 20) C. Hubrich, C. Zetzsch und F. Stuhl,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 81, 437 (1977)
- 21) C. Hubrich und F. Stuhl,
Manufacturing Chemists Association, Washington,
D.C., USA, Abschlußbericht FC-77-170, Dezember
1978
- 22) C. Hubrich und F. Stuhl,
J. Photochem., im Druck (1979)

- 23) C. Hubrich und F. Stuhl,
Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bonn, Forschungsbericht W-78-12,
August 1978
- 24) L.O. Edwards und J.W. Raymonda,
J. Am. Chem. Soc., 91, 5937 (1969)
- 25) B.R. Russell, L.O. Edwards und J.W. Raymonda,
J. Am. Chem. Soc., 95, 2129 (1973)
- 26) J.W. Raymonda, L.O. Edwards und B.R. Russell,
J. Am. Chem. Soc., 96, 1708 (1974)
- 27) S.W. Benson und J.H. Buss,
J. Chem. Phys., 29, 546 (1958)
- 28) A. Klemenc und W. Kohl,
in: Landolt-Börnstein", II. Band, Teil a,
S. 105 ff., K. Schäfer und E. Lax, Hrsg.,
Berlin 1960
- 29) Hoechst AG,
Mitteilung auf Anfrage, April 1979
- 30) C. Hubrich und F. Stuhl,
in: "Microbial Production and Utilization of
Gases", G. Schlegel, G. Gottschalk und N.
Pfennig, Hrsg., S. 47 ff., Akademie der Wis-
senschaften zu Göttingen, Göttingen 1976
- 31) J. Russow,
Nachr. Chem. Techn. Lab., 25, 507 (1977)
- 32) Optronix Laboratories, Inc.,
Calibration Report, Silver Spring, M.D., USA,
April 1978

- 33) EMI Electronics Limited, Electron Tube Division,
"Useful Characteristics of uv and solar blind
Detectors", Hayes, Middlesex, England
- 34) Bausch und Lomb,
Mitteilung auf Anfrage, Februar 1979
- 35) A.J. Harrison, B.J. Cederholm und M.A.
Terwilliger,
J. Chem. Phys., 30, 355 (1959)
- 36) L.W. Pickett, N.J. Hoeflich und Tien-Chuan Liu,
J. Am. Chem. Soc., 73, 4865 (1951)
- 37) P.G.T. Fogg, P.A. Hanks und J.D. Lambert,
Proc. Roy. Soc. (London), A 219, 490 (1953)
- 38) P.G. Francis und M.L. McGlashan,
Trans. Farad. Soc., 51, 593 (1955)
- 39) G.A. Bottomley und T.A. Remington,
J. Chem. Soc. (London), 3800 (1958)
- 40) R. Whytlaw-Gray, C.G. Reeves und G.A. Bottomley,
Nature (London), 181, 1004 (1958)
- 41) R.F. Hajjar und G.E. MacWood,
J. Chem. Phys., 49, 4567 (1968)
- 42) W.S. Haworth und L.E. Sutton,
Trans. Farad. Soc., 67, 2907 (1971)
- 43) J. Bellm, W. Reineke, K. Schäfer und B. Schramm,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 78, 282 (1974)
- 44) A.A. Gordus und R.B. Bernstein,
J. Chem. Phys., 22, 790 (1954)

- 45) D.E. Robbins,
Privatmitteilung, vorgetragen bei: "International Conference on the Stratosphere and Related Problems", Utah State University, Logan, Utah, USA, September 1976
- 46) N. Vanlaethem-Meuree, J. Wisenberg und P.C. Simon,
Aeronomica Acta (Brüssel), A 191, 1 (1978)
- 47) J. Currie, H. Sidebottom und J. Tedder,
Int. J. Chem. Kin., 6, 481 (1974)
- 48) R.E. Rebbert und P.J. Ausloos,
J. Photochem., 6, 265 (1976/77)
- 49) B. Hampel,
in: "DMS-UV-Atlas organischer Verbindungen",
H.H. Perkampus, I. Sandeman und C.J. Timmons,
Hrsg., Weinheim, 1971
- 50) A. Bass und A.E. Ledford, Jr.,
vorgetragen bei: "12th Informal Conference on Photochemistry", Gaithersburg, Maryland, USA, Juni 1976
- 51) R.H. Huebner, D.L. Bushnell, Jr., R.J. Celotta,
S.R. Mielczarek und C.E. Kuyatt,
Nature (London), 257, 376 (1975)
- 52) J. Doucet, P. Sauvageau und C. Sandorfy,
J. Chem. Phys., 58, 3708 (1973)
- 53) D.E. Robbins und R.S. Stolarski,
Geophys. Res. Letters, 3, 603 (1976)
- 54) N. Vanlaethem-Meuree, J. Wisenberg und P.C. Simon,
Aeronomica Acta (Brüssel), A 192, 1 (1978)

- 55) R.G. Green und R.P. Wayne,
J. Photochem., 6, 375 (1977)
- 56) R.E. Rebbert und P.J. Ausloos,
J. Photochem., 4, 419 (1975)
- 57) C.C. Chou, W.S. Smith, H. Vera Ruiz, K. Moe,
G. Crescentini, M.J. Molina und F.S. Rowland,
J. Phys. Chem., 81, 286 (1977)
- 58) C.C. Chou, R.J. Milstein, W.S. Smith, H. Vera
Ruiz, M.J. Molina und F.S. Rowland,
J. Phys. Chem., 82, 1 (1978)
- 59) H. Baumgärtel,
Privatmitteilungen (1976)
- 60) D.E. Robbins,
Geophys. Res. Letters, 3, 213 (1976)
- 61) D.E. Robbins,
Geophys. Res. Letters, 3, 757 (1976)
- 62) J. Doucet, P. Sauvageau und C. Sandorfy,
J. Chem. Phys., 62, 355 (1975)
- 63) N. Vanlaethem-Meuree, J. Wisenberg und P.C.
Simon,
Geophys. Res. Letters, 6, 451 (1979)
- 64) E. Treiber, W. Berndt und H. Toplak,
Angew. Chem., 67, 69 (1955)
- 65) G. Selwyn, J. Podolske und H.S. Johnston,
Geophys. Res. Letters, 4, 427 (1977)
- 66) J.W. Rabalais, J.M. McDonald, V. Scherr und
S.P. McGlynn,
Chem. Rev., 71, 73 (1971)

- 67) C. Sandorfy,
Atmos. Env., 10, 343 (1976)
- 68) G. Herzberg,
"Molecular Spectra and Molecular Structure"
I. Spectra of Diatomic Molecules
III. Electronic Spectra and Electronic Structure
of Polyatomic Molecules
New York, 1950 und 1966
- 69) H.H. Jaffé und M. Orchin,
"Theory and Applications of Ultraviolet
Spectroscopy", New York, 1966
- 70) W.A. Bingel,
"Theorie der Molekülspektren"
Weinheim, 1967
- 71) M.B. Robin,
"Higher Excited States of Polyatomic Molecules"
Band I und II,
New York, 1974 und 1975
- 72) J.R. Majer und J.P. Simons,
Adv. Photochem., 2, 137 (1964)
- 73) V. Staemmler,
Privatmitteilung, noch nicht veröffentlicht,
Mai 1979
- 74) S.D. Peyerimhoff und R.J. Buenker,
Chem. Phys. Letters, 65, 434 (1979)
- 75) R.E. Rebbert,
J. Photochem., 8, 363 (1978)
- 76) R.E. Rebbert, S.G. Lias und P.J. Ausloos,
J. Photochem., 8, 17 (1978)

- 77) D.M. Shold und P.J. Ausloos,
J. Photochem., 10, 237 (1979)
- 78) H. Okabe,
"Photochemistry of Small Molecules"
New York, 1978
- 79) C.F. Goodeve und A.W.C. Taylor,
Proc. Roy. Soc., A 152, 221 (1935)
- 80) C.F. Goodeve und A.W.C. Taylor,
Proc. Roy. Soc., A 154, 181 (1936)
- 81) P. Fink und C.F. Goodeve,
Proc. Roy. Soc. A 163, 592 (1937)
- 82) D. Porret und C.F. Goodeve.
Proc. Roy. Soc., A 165, 31 (1938)
- 83) A.S. Coolidge, H.M. James und R.D. Present,
J. Chem. Phys., 4, 193 (1936)
- 84) E.K. Plyler und W.S. Benedict,
J. Res. Natl. Bur. Stds., 47, 202 (1951)
- 85) P.R. Bevington,
"Data Reduction and Error Analysis for the
Physical Sciences",
New York, 1969
- 86) S.N. Deming und S.L. Morgan,
Anal.Chem., 45, 278 A (1973)
- 87) C. Zetzsch und F. Stuhl,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 80, 1354 (1976)

- 88) Shardanand und A.D. Prasad Rao,
"Absolute Rayleigh Scattering Cross Sections
of Gases and Freons of Stratospheric Interest
in the Visible and Ultraviolet Regions",
NASA Technical Note TN D-8442, Washington,
D.C., März 1977

- 89) Lord Rayleigh,
Phil. Mag., 12, 81 (1881); 47, 375 (1899)

- 90) H. Stuart,
"Molekülstruktur",
Berlin, Heidelberg, New York, 1967

- 91) D.E. Shemansky,
J. Chem. Phys., 56, 1582 (1972)

- 92) K. Höinghaus, H.W. Biermann, C. Zetzsch und
F. Stuhl,
Z. Naturforsch., 31 a, 239 (1976)

- 93) P. Bener,
"Approximate Values of Intensity of Natural
Ultraviolet Radiation for Different Amounts
of Atmospheric Ozone",
Final Technical Report, European Research
Office, U.S. Army, London, Juni 1972

- 94) J.T. Peterson,
"Calculated Actinic Fluxed (290 - 700 nm) for
Air Pollution Photochemistry Applications"
U.A. Environmental Protection Agency,
Rep. No. EPA-600/4-76-025,
Research Triangle Park, N.C., USA, Juni 1976

Ich danke

Herrn Prof. Dr. F. Stuhl für die Überlassung des Themas, die fortlaufende Unterstützung und die Möglichkeit zur selbständigen Arbeit,

Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider für die Einführung in die Physikalische Chemie während des Studiums an der RUB, für wertvolle Hinweise und für die Begutachtung der vorliegenden Arbeit,

Herrn Prof. Dr. H. Richterling für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und seine förderlichen Anmerkungen,

Herrn Prof. Dr. H. Specker für sein Interesse und nützliche Anregungen aus Spektroskopie und Spurengasanalytik,

Herrn Priv. Doz. Dr. V. Staemmler für die umfangreichen ab initio-Rechnungen und viele hilfreiche Diskussionen,

Herrn Priv. Doz. Dr. C. Zetzsch, allen Angehörigen des Lehrstuhls Physikalische Chemie I und den Herren der Zentralwerkstatt der Abteilung für Chemie für ihren uneigennütigen Rat und ihre kameradschaftliche Unterstützung,

Herrn Prof. Dr. K.H. Becker, Gesamthochschule Wuppertal, für sein Verständnis und freundliches Entgegenkommen,

ferner

der Deutschen Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt (DFVLR), Porz-Wahn, zusammen mit dem Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT), Bonn,

der Hoechst AG, Frankfurt

der Manufacturing Chemists Association (MCA),
Washington, D.C., USA,

die Teile der vorliegenden Arbeit gefördert haben

sowie der

Polytec, Gesellschaft für Analysen-, Meß- und Regel-Technik mbH & Co., Karlsruhe, die ein Radiometer System (Modell 550/555 von EG & G) für Kontrollmessungen zur Verfügung stellte.

Frau M. Schwarz danke ich ganz herzlich für die Erstellung der Reinschrift.

Lebenslauf

Christian Hubrich

- 17.9.1947 in Quakenbrück, Krs. Osnabrück geboren
Eltern: Else Hubrich, geb. Klein und
Dr. med. vet. Paul Hubrich, prakt.
Tierarzt
- 1954 - 1958 Grundschule in Menslage und Quakenbrück
- 1958 - 1966 Artland - Gymnasium Quakenbrück
17.9.1966 Reifeprüfung
- 1966 - 1970 Angehöriger der Luftwaffe
letzter Dienstgrad: Leutnant
- ab WS 1970/71 Diplomstudiengang an der Abteilung für
Chemie der Ruhr-Universität Bochum
15.12.1972 Vordiplom
1.12.1975 Diplom
Thema der Diplomarbeit:
"Nachweis von Stickstoffdioxid durch
Photolyse und anschließende Chemilumi-
neszenzreaktion"
- ab WS 1975/76 Mitarbeit an Lehraufgaben und For-
schungsprojekten der Arbeitsgruppe
Gasphasen Reaktionskinetik unter Leitung
von Prof. Dr. F. Stuhl, insbesondere:
"Messung des auf die Erdatmosphäre auf-
fallenden Photonenstroms im Bereich von
160 - 220 nm durch NH_3 -Photolyse und
nachfolgendem NO-Nachweis"
Deutsche Forschungs- und Versuchsan-
stalt für Luft- und Raumfahrt, Bundes-
ministerium für Forschung und Techno-
logie BMFT - FB W 78-12

"Determination of the Photodissociation
Process and Absorptions Cross Sections
of CCl_3F and CCl_2F_2 in the Near UV"
Manufacturing Chemists Association,
Washington, D.C., USA, MCA FC-77-170

Anfertigung der vorliegenden Dissertation
über UV-Absorption und Spektroskopie
chlorierter Methan- und Ethan-Derivate
und Distickstoffmonoxid

ab 1.9.1979 Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei
Prof. Dr. Becker an der Gesamthoch-
schule Wuppertal

Offsetdruck
GmbH & Co. KG

88 Bamberg Hohe-Kreuz Str 9b

M. SCHADEL

• Tel 0951/54414 • 58461 •